

Über Reaktionen von
Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen
 $(C_5H_5)_2TiX_2$
mit Hydriden und Doppelhydriden

Hans Pink

1960

Über Reaktionen von
Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen $(C_5H_5)_2TiX_2$
mit Hydriden und Doppelhydriden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Hans Pink

Starnberg

1960



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30. NOV. 1968

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern

und

meiner lieben Frau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0053

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1957 bis Dezember 1959 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

bitte ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit, für die in zahlreichen Diskussionen erteilten Ratschläge und wertvollen Anregungen und für die gewährte materielle Unterstützung meinen ehrerbietigen Dank aussprechen zu dürfen.

Inhaltsübersicht

Seite

A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
<u>Einführung und Literatur</u>	3
I. <u>Die Verbindungen $\text{Cp}_2\text{TiHal}_2$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$</u>	4
1. Darstellungsverfahren	4
2. Eigenschaften	6
II. <u>Umsetzung von Cp_2TiX_2 mit Hydriden in verschiedenen Lösungsmitteln</u>	6
III. <u>Umsetzung von Cp_2TiX_2 mit CaH_2 in Aceton</u>	7
1. Reaktion mit Cp_2TiCl_2	7
a. Reaktionsverlauf	7
b. Reaktionsprodukt	7
c. Struktur	8
2. Reaktion mit Cp_2TiBr_2	8
a. Reaktionsverlauf	8
b. Reaktionsprodukt	8
c. Struktur	9
3. Reaktion mit Cp_2TiI_2	9
4. Reaktion mit Cp_2TiF_2	9
5. Reaktion mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$	9
a. Reaktionsverlauf	9
b. Reaktionsprodukt	10
c. Struktur	10
6. Aufklärung des Reaktionsmechanismus	10
IV. <u>Grignardierung und Phenylierung von $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$</u>	13
1. Die Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$	13
a. Darstellung	13
b. Eigenschaften	13
c. Struktur	14
2. Die Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	14
a. Darstellung	14
b. Eigenschaften	14
c. Struktur	14

	Seite
V. <u>Umsetzungen von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HMgX</u>	14
1. Reaktion mit HMgCl	15
2. Reaktion mit HMgJ	15
a. Reaktionsverlauf	15
b. Reaktionsprodukt	16
c. Struktur	16
VI. <u>Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4</u>	16
1. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4 im Molverhältnis 1 : 2 ...	16
a. Reaktionsverlauf	16
b. Reaktionsprodukt	16
c. Reaktionsmechanismus	17
2. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4 und LiH im Molverhältnis 1 : 1 : 1	17
a. Reaktionsverlauf	17
b. Reaktionsprodukt	17
c. Reaktionsmechanismus	17
3. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiBH_4 in Äther	18
a. Reaktionsverlauf	18
b. Reaktionsprodukt	18
c. Reaktionsmechanismus	18
4. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiBH_4 in THF	19
a. Reaktionsverlauf	19
b. Reaktionsprodukt	20
c. Reaktionsmechanismus	20
5. Reaktion von Cp_2TiBH_4 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	20
6. Kurze Zusammenfassung der Reaktionen mit LiBH_4	21
VII. <u>Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4</u>	21
1. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 1 : 2 ..	21
a. Reaktionsverlauf	21
b. Reaktionsmechanismus	21
2. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und LiAlH_4 im Molverhältnis 1 : 1 : 1	23
a. Reaktionsverlauf	23
b. Reaktionsmechanismus	23
3. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiAlH_4	23

a. Reaktionsverlauf	23
b. Reaktionsprodukt	24
c. Reaktionsmechanismus	24
4. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 1 : 1 ..	24
a. Reaktionsverlauf	24
b. Reaktionsprodukt	24
c. Reaktionsmechanismus	24
5. Kurze Zusammenfassung der Reaktionen mit LiAlH_4	25
VIII. <u>Einführung von Schwefel in Cp_2TiX_2-Verbindungen</u>	25
1. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit H_2S in Gegenwart von CaH_2 ..	25
a. Vorbemerkung	25
b. Reaktionsverlauf	25
c. Reaktionsprodukt	26
d. Reaktionsmechanismus	26
IX. <u>Theoretische Betrachtungen</u>	27

C. Beschreibung der Versuche

I. <u>Allgemeines</u>	31
1. Apparaturen und Geräte	31
a. Vacuumapparatur	31
b. Stickstoffreinigung	31
c. Filtriergeräte	31
2. Ausgangsstoffe	33
a. Darstellung von Cp_2TiCl_2	33
b. Darstellung von Cp_2TiBr_2	35
c. Darstellung von Cp_2TiI_2	36
d. Darstellung von Cp_2TiF_2	37
e. Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$	38
3. Hydriermittel	39
a. Darstellung von Alkali- und Erdalkalihydrid-Suspensionen	39
b. Darstellung von Lithiumaluminiumhydrid	39
c. Darstellung von Lithiumborhydrid	40
4. Lösungsmittel	40
5. Analytische Verfahren	41
a. Titanbestimmung	41
b. CH-Bestimmung	42
c. N-Bestimmung	42
d. Halogenbestimmung	42
e. Schwefelbestimmung	42

II. Umsetzungen	43
1. Versuche zur Darstellung von Cp_2TiH_2 mit Hilfe von <u>Alkali- und Erdalkalihydriden</u>	43
a. Beschreibung der Versuchsanordnung	43
b. Einzelbeschreibung der Versuche	43
α . Reaktionen mit LiH in Äther	
Versuche 1-4	43
β . Reaktionen mit LiH in THF	
Versuche 5-7	44
γ . Reaktionen mit NaH in THF	
Versuche 8-10	45
δ . Reaktionen mit CaH_2 in THF	
Versuche 11-14	45
ε . Reaktion mit CaH_2 in Aceton	
Versuch 15	46
2. <u>Reaktion von CaH_2 mit Cp_2TiX_2 in Aceton</u>	47
Versuch 16: Umsetzung mit Cp_2TiCl_2	47
Versuch 17: Umsetzung mit Cp_2TiBr_2	51
Versuch 18: Umsetzung mit Cp_2TiJ_2	53
Versuch 19: Umsetzung mit Cp_2TiF_2	54
Versuch 20: Umsetzung mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$	54
3. <u>Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Bildung von $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$</u>	57
Versuch 21: Erfassung aller Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 in Aceton	57
Versuch 22: Umsetzung von CaH_2 mit Aceton ...	58
Versuch 23: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und Diacetonalkohol in THF	59
Versuch 24: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und H_2O -gesättigtem Äther in THF ..	59
Versuch 25: Umsetzung von Cp_2TiBr_2 mit CaH_2 und H_2O im Überschuss in THF	60
Versuch 26: Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br}$ mit CaH_2 in THF	62
Versuch 27: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in THF	63
4. <u>Eigenschaften der Tetracyclopentadienyl-Dihalogen- Dititoxane</u>	64

Versuch 28: Einwirkung von Lösungsmitteln auf $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$	64
Versuch 29: Einwirkung von Alkali auf $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$..	64
Versuch 30: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HBr ..	65
Versuch 31: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit NaJ ..	65
Versuch 32: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit AgF ..	66
5. <u>Versuche zur Darstellung von Cp_2TiH_2 mit Hilfe von LiBH_4</u> ..	67
Versuch 33: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4 in Äther	67
Versuch 34: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und LiBH_4 in Äther	70
Versuch 35: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katal. Menge LiBH_4 in Äther	70
Versuch 36: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katal. Menge LiBH_4 in THF	74
6. <u>Versuche zur Darstellung von Cp_2TiH_2 mit Hilfe von LiAlH_4</u> ..	75
Versuch 37: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 in Äther	75
Versuch 38: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 in Äther in Gegenwart von überschüssigem LiH	76
Versuch 39: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katal. Menge LiAlH_4	77
Versuch 40: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 im Verhältnis 1 : 1	78
7. <u>Grignardierung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$</u>	78
Versuch 41: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit CH_3MgI in Toluol	78
Versuch 42: Löslichkeit von $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$	80
Versuch 43: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ mit HCl ..	80
8. <u>Phenylierung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$</u>	81
Versuch 44: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in Toluol	81
Versuch 45: Löslichkeit von $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	82
9. <u>Versuche zur Darstellung von $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2\text{O}$ mit Hilfe von HMgX</u>	82
Versuch 46: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HMgCl ..	82
Versuch 47: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HMgJ ..	83
Versuch 48: Löslichkeit von $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$	84

	Seite
10. <u>Versuche zur Darstellung von $(Cp_2TiCl)_2S$</u>	85
Versuch 49: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und H_2S in THF	85
Versuch 50: Löslichkeit von $Cp_2Ti(SH)Cl$	87
11. <u>Versuch zur Darstellung von Cp_2TiH aus Cp_2TiBH_4</u>	87
Versuch 51: Umsetzung von Cp_2TiBH_4 mit $(C_5H_5)_3N$ in Äther	87
 D. <u>Infrarot-Untersuchungen</u>	
1. Vorbemerkung	89
2. Frequenzzuordnung der $C_5H_5^-$ -Gruppe	89
3. IR-Spektren von Cp_2Ti^{++} -Verbindungen	90
4. Diskussion	92
5. Experimentelles	93
 E. <u>Zusammenfassung</u>	94
Ausblick	96
 F. <u>Literaturverzeichnis</u>	98

A. Aufgabenstellung

In der Diplomarbeit (München 1958) konnte gezeigt werden, dass das in den Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-halogeniden enthaltene Halogen durch eine einfache doppelte Umsetzung gemäss



ausgetauscht werden kann, wobei Me ein Kation wie Ag^+ oder K^+ , X^- ein Anion wie z.B. NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- usw. bedeutet.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, inwieweit sich die dabei gezeitigten Erkenntnisse auch auf den Austausch von Halogen gegen Hydridwasserstoff übertragen, also zur Darstellung einer Biscyclopentadienyl-Titan-Verbindung mit anionischem Wasserstoff heranziehen lassen.

Zu diesem Zweck sollten die Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-halogenide einerseits mit den festen, salzartigen Alkali- und Erdalkalihydriden, andererseits mit den ätherlöslichen, komplexen Doppelhydriden Lithiumalanat und Lithiumboranat umgesetzt werden.

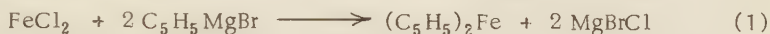
Im Rahmen dieser Themenstellung wurde besonderer Wert auf die Reindarstellung der auf dem angedeuteten Wege entstandenen Substanzen gelegt.

B. Beschreibung der Ergebnisse

Einführung und Literatur

In das Jahr 1951 fiel die Geburtsstunde einer neuen Klasse metallorganischer Verbindungen. S. A. Miller, J. A. Tebboth und J. F. Tremain ¹⁾ stellten damals beim Überleiten von Cyclopentadien über reduziertes Eisen bei 300°C eine kristalline, sehr beständige Verbindung der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dar.

Unabhängig und fast zur gleichen Zeit erhielten T. J. Kealy und P. L. Pauson ²⁾ bei einer Reaktion gemäss



die gleichen stabilen Kristalle als sie versuchten, auf dem Weg über den Zerfall des als Zwischenstufe angenommenen Eisenorganyls, den bis dahin unbekannten Kohlenwasserstoff C_{10}H_8 , das Fulvalen, darzustellen.

Das auffällige Verhalten der neuen Substanz, insbesondere ihre thermische Stabilität und die Hydrolysebeständigkeit unterschieden sie von den herkömmlichen Metallalkylen und liessen ein absolutes Novum für die Struktur erwarten. Ihr aromatischer Charakter trug ihr den Namen Ferrocen ein (ferrum = Eisen; benzene = Benzol). Die bis dahin bekannten Cyclopentadienyl-Verbindungen, wie etwa das $\text{C}_5\text{H}_5 \text{MgBr}$ oder das schon 1889 von Thiele ³⁾ beschriebene $\text{C}_5\text{H}_5 \text{K}$, waren extrem hydrolyseempfindliche Verbindungen und glichen in ihren Eigenschaften schon eher den seit langem bekannten Metallalkylen und -arylen, wie $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$.

Die Forschungen der folgenden Jahre brachten dann weitere, dem Ferrocen ähnliche Verbindungen wie das $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ ⁴⁾, das $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ und die entsprechende Nickelverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ ⁵⁾, um nur einige zu nennen. Nach und nach wurden systematisch die Cyclopentadienyl-Verbindungen fast aller Übergangsmetalle synthetisiert, und im Jahre 1954 veröffentlichte G. Wilkinson ⁶⁾ seine diesbezüglichen Ergebnisse mit den Elementen der 4. und 5. Nebengruppe, die auf das Element Titan beschränkt der Ausgangspunkt der eigenen Diplomarbeit waren und die, um die Erkenntnisse dieser Arbeit erweitert, auch der vorliegenden Dissertation als Basis dienten.

¹⁾ S. A. Miller, J. A. Tebboth und J. F. Tremain, J. chem. Soc. (London) 1952, 632.

²⁾ T. J. Kealy, P. L. Pauson, Nature (London) 168, 1039 (1951).

³⁾ J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 68 (1901).

⁴⁾ G. Wilkinson, J. Am. chem. Soc. 74, 6146 (1952).

⁵⁾ G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, J. Am. chem. Soc. 76, 1970 (1954).

⁶⁾ G. Wilkinson, J. M. Birmingham, J. Am. chem. Soc. 76, 4281 (1954).

Zahlreiche Autoren befassten sich mit Versuchen, die eine Wertigkeitsänderung des Metallatoms in den neuartigen Verbindungen zum Ziele hatten oder eine Veränderung an der organischen Komponente im Molekül anstrebten, wie z.B. eine Substitution mittels Friedel-Crafts-Reaktion am Ferrocen ⁷⁾ oder auch dessen Mercurierung ⁸⁾. Alle Arbeiten beschränkten sich dabei auf die Verwendung der schon bekannten, in sich abgesättigten Biscyclopentadienyl-Metallverbindungen oder bei höherwertigem Zentralatom auf die zuerst dargestellten Halogenide, Versuche, die anionische Komponente im Molekül zu variieren, wurden dagegen nicht beschrieben.

In der Diplomarbeit konnte nun gezeigt werden, dass das in den Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-halogeniden enthaltene Halogen durch eine Reaktion gemäss Gleichung 0 sehr leicht austauschbar ist. In der Hydridchemie aber sind derartige Austauschreaktionen von Halogeniden mit Alkali- oder Erdalkalihydriden, Lithiumalanat und Lithiumboranat ein bekannter und schon oft erfolgreich beschrittener Weg bei der Gewinnung neuer Hydride. Somit war durch die Ergebnisse der Diplomarbeit nicht nur eine Verbindungsklasse um einige Homologen bereichert worden, sondern es war gleichzeitig nahegelegt worden, dass die Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen für die geplanten Reaktionen durchaus brauchbare Partner sein könnten.

Die vorliegende Inaugural-Dissertation befasst sich daher mit den Umsetzungen von $(C_5H_5)_2TiX_2$ -Verbindungen mit NaH, LiH und CaH_2 , sowie $LiBH_4$ und $LiAlH_4$ in den verschiedensten Lösungsmitteln und bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Im Verlauf der Arbeit entstanden durch die gezeigten Ergebnisse neue Probleme, die, teils zum besseren Verständnis dieser Resultate, teils auch zur Abrundung des Gebietes, durch weitere, aus der Themenstellung zunächst nicht erkennbare Versuche ergänzt werden mussten.

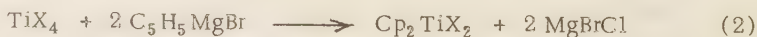
Schliesslich schien es uns angebracht, die neuen Substanzen IR-spektroskopisch zu vermessen, um Vergleiche mit bereits vorhandenem Material ziehen zu können oder neue Bindungstypen zu charakterisieren, soweit das möglich war.

I. Die Verbindungen $Cp_2Ti(Hal)_2$ und $Cp_2Ti(SCN)_2$

Diese in der Diplomarbeit ausführlich beschriebenen Verbindungen werden der Vollständigkeit halber hier noch einmal kurz abgehandelt.

1. Darstellungsverfahren

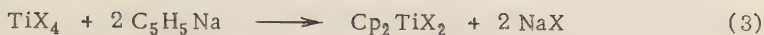
Der Aufbau des Cp_2TiX_2 -Moleküls ist auf zwei Wegen gemäss



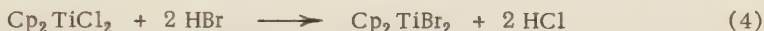
⁷⁾ R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. chem. Soc., 74, 3458 (1952).

⁸⁾ A. N. Njessmejanow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 100, 1099 (1955).

oder

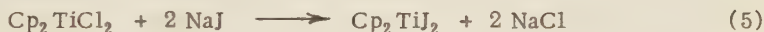


möglich, wobei der Gleichung 3 der besseren Ausbeuten wegen der Vorzug zu geben ist. In der Praxis wird in jedem Fall für TiX_4 Titan-tetrachlorid eingesetzt und als Lösungsmittel Tetrahydrofuran verwendet. Man erhält dabei das Chlorid (vgl. C, I, 2, a) und aus diesem durch Verdrängungsreaktion gemäss



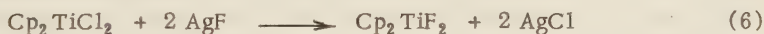
das Bromid (vgl. C, I, 2, b). Das Chlorid ist auch Ausgangssubstanz für die beiden anderen Halogenide und das Rhodanid:

Nach Gleichung



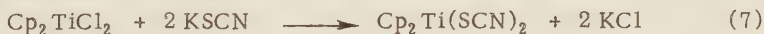
erhält man das Jodid, wobei die Löslichkeit von NaJ in trockenem Aceton ausgenutzt wird (vgl. C, I, 2, c).

Das Fluorid entsteht nach



einfacher und mit besserer Ausbeute (vgl. C, I, 2, d) als bei der Anwendung heisser 12n Flusssäure nach einem Verfahren von G. Wilkinson ⁶).

Das Rhodanid (vgl. C, I, 2, e) schliesslich bildet sich gemäss



fast quantitativ durch doppelte Umsetzung des Chlorides mit Kaliumrhodanid in Methanol.

Die Isolierung der reinen Verbindungen erfolgt am besten durch Soxhletieren mit Chloroform und Umkristallisieren der schon sehr reinen Rohprodukte aus Toluol.

Das für die Reaktion benötigte Cyclopentadien ist ein Bestandteil des Kohlenters, es wird in Form seines stabilen Dimeren aufbewahrt (Fp. 35°C , Kp. 183°C) und bei Bedarf aus diesem durch langsame Crackdestillation gewonnen. Das Monomere (Kp. 41°C) ist nur kurze Zeit beständig. Der Crackprozess wird durch etwas Eisenpulver katalysiert. Der aktive Wasserstoff der Methylengruppe des Cyclopentadiens ermöglicht die Bildung von Grignard- und Alkaliverbindungen.

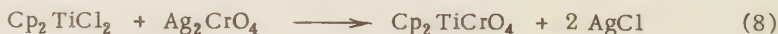
2. Eigenschaften

Nach den beschriebenen Methoden erhält man die Halogenide und das Rhodanid des Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-kations in Form gut ausgebildeter, farbiger Kristalle. Die Farbe vertieft sich mit steigendem Atomgewicht des Halogens von zitronengelb (Fluorid) über hellrot (Chlorid) und purpur (Bromid und Rhodanid) nach dunkelrot (Jodid). Die Verbindungen haben definierte Schmelz-, Sublimations- oder Zersetzungspunkte, die mit steigendem Molekulargewicht der Verbindungen ansteigen:

F: 200°C (Subl.), Cl: 290°C, SCN: 310°C (Zers.), Br: 314°C und J: 320°C (Zers.). Sie sind gegen Wasser und wässrige Säuren unempfindlich, werden aber von verdünntem Alkali augenblicklich schon in der Kälte und natürlich auch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zersetzt. Die Substanzen sind sowohl in Wasser (mit steigendem Molekulargewicht abnehmend) als auch in organischen Lösungsmitteln (mit steigendem Molekulargewicht zunehmend) löslich.

II. Umsetzung von Cp_2TiX_2 mit Hydriden in verschiedenen Lösungsmitteln

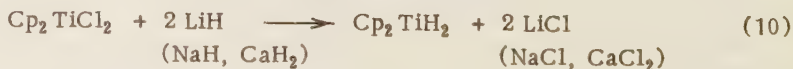
In den Versuchen 1-15 wurden die Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-halogenide mit Suspensionen von LiH, NaH und CaH_2 in abs. Äther, abs. Tetrahydrofuran und abs. Aceton bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels und unter absolutem Luftausschluss in einer Atmosphäre gereinigten Stickstoffs umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass bei der Anwendung von Äther und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (Versuche 1-14) keine Reaktion eintrat und die eingesetzten Halogenide nach z.T. mehrstündiger Reaktionszeit unverändert zurückgewonnen werden konnten. Es hatte also in keinem Fall eine Reaktion stattgefunden, wie sie in der Diplomarbeit ^{*)} gemäss



oder



analog und erfolgreich durchgeführt worden waren, und es wurde somit festgestellt, dass eine Darstellung von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-hydrid gemäss



nicht möglich ist.

^{*)} Diplomarbeit, München 1958, S. 12 u. 16.

Lediglich bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 in abs. Aceton (Versuch 15) konnte eine Reaktion beobachtet werden, in deren Verlauf ein Gas entwickelt wurde und sich eine durch Farbe, Kristallform und den um rund 50°C tiefer liegenden Schmelzpunkt vom Ausgangsmaterial Cp_2TiCl_2 deutlich unterscheidende Verbindung bildete. Es handelte sich bei dem Reaktionsprodukt um eine neue Verbindung, das Tetracyclopentadienyl-Dichlor-Dititoxan, $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$. Über Darstellung, Eigenschaften und Bildungsweise der Titoxane berichtet das nächste Kapitel.

III. Umsetzung von Titanverbindungen Cp_2TiX_2 mit CaH_2 in Aceton

1. Reaktion mit Cp_2TiCl_2

a. Reaktionsverlauf

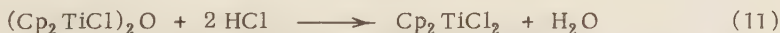
In absolutem Aceton gelöstes Cp_2TiCl_2 reagierte mit im Überschuss zugesetztem CaH_2 unter starker Gasentwicklung und Farbaufhellung der Reaktionslösung. Nach beendeter Reaktion konnten aus dem abfiltrierten Rückstand orangefarbene Kristalle mit Chloroform extrahiert werden (Versuch 16).

b. Reaktionsprodukt

Die Analyse ergab ein Atomverhältnis von $\text{C} : \text{H} : \text{Ti} : \text{Cl} = 10 : 10 : 1 : 1$ und eine Differenz von 3,74% gegenüber 100%, für die das Element Sauerstoff eingesetzt wurde, weil einerseits keine anderen als die genannten Elemente nachweisbar waren, zum anderen aber wegen der Unempfindlichkeit gegen Oxidation eine Verbindung mit reduziertem Titan nicht in Frage kam. So konnte die Formel $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]_n$ aufgestellt werden, deren berechnete Werte in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Analyse stehen. Mit der ebullioskopischen Methode wurde ein Molekulargewicht von 425,4 gefunden. Das entspricht einem einfachen Formelgewicht ($n=1$), für welches der Wert 443,07 berechnet wird.

Die Substanz ist orangefarben, fest und kristallin, sie schmilzt bei 234° bis 235°C unter Zersetzung und löst sich z.B. in Aceton, THF, Benzol und Chloroform, während sie in Wasser vollkommen unlöslich ist (Versuch 28).

Gegen Luftsauerstoff ist die Verbindung unempfindlich, von Säuren wird sie unter Spaltung der Ätherbrücke gemäss

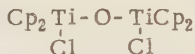


in Verbindungen des Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Kations überführt (Versuch 30) und Alkalien zersetzen Lösungen der Verbindung augenblicklich unter Ausscheidung von $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$, während die feste Substanz selbst von heisser Natronlauge nicht angegriffen wird (Versuch 29). Bei der Umsetzung mit NaI entsteht

nicht die Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiI})_2\text{O}$ (Versuch 31) und bei der Reaktion mit AgF wird kein $(\text{Cp}_2\text{TiF})_2\text{O}$ gebildet, sondern wiederum die Ätherbrücke gespalten (Versuch 32). Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Ti-Cl-Bindung im Gegensatz zum wasserlöslichen Cp_2TiCl_2 , bei dem die genannten Reaktionen einen Austausch des Anions hervorrufen, mehr homöopolaren Charakter haben muss.

c. Struktur

Das Verhältnis $\text{C} : \text{H} : \text{Ti} = 10 : 10 : 1$ zeigt, dass die Reaktion das Cp_2Ti -Gerüst nicht verändert hat. Das Verhältnis $\text{Ti} : \text{Cl}$ hat sich jedoch von 1 : 2 in der Ausgangsverbindung nach 1 : 1 verschoben, so dass eine Valenz am Metallatom für eine neue Bindung freigeworden ist. Die erhalten gebliebene 4-Wertigkeit des Titans, die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung sprechen für eine Formel, in der 2 Cp_2TiCl -Gruppen über eine Ätherbrücke gemäss



miteinander verbunden sind. Diese Formulierung wird durch das IR-Spektrum der Substanz untermauert. Es werden hierin zwei neue, beim Cp_2TiCl_2 nicht auftretende Banden festgestellt, die, erstmals von V. A. Zeitler und Ch. A. Brown⁹⁾ beobachtet, seitdem in der Literatur nicht wieder beschrieben wurden und die für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristisch sind (vgl. S. 92).

2. Reaktion mit Cp_2TiBr_2

a. Reaktionsverlauf

Mit Cp_2TiBr_2 verlief die Reaktion in analoger Weise, wie sie für das Chlorid beschrieben wurde (Versuch 17).

b. Reaktionsprodukt

Auf Grund der Analyse und wegen der schon für das Chlorid angestellten Überlegungen wurde für die Verbindung die Formel $[(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}]_n$ aufgestellt. Mit der ebullioskopischen Methode konnte ein Molekulargewicht von 507.9 bestimmt werden, was dem einfachen Formelgewicht der Verbindung mit einem theoretischen Wert von 531.99 entspricht.

Die Substanz ist wie die homologe Chlorverbindung orangefarben, weist die gleichen Lösungseigenschaften auf und hat sogar denselben Schmelzpunkt bei

⁹⁾ V. A. Zeitler u. C. A. Brown, J. Phys. Chem., 61, 1174 (1957).

233°-234°C (Zers.) wie diese.

c. Struktur

Das IR-Spektrum beweist durch das Auftreten der gleichen, bereits bei der Chlorverbindung beobachteten, Banden die Strukturidentität der beiden Produkte (vgl. S. 92).

3. Reaktion mit Cp_2TiJ_2

Bei der Umsetzung von Cp_2TiJ_2 mit CaH_2 in abs. Aceton konnte zwar auch eine Gasentwicklung und Farbaufhellung der Lösung beobachtet werden, diesen Erscheinungen schloss sich aber alsbald eine Zersetzung der Lösung an, die sich durch einen, zum grössten Teil aus TiO_2 bestehenden Niederschlag bemerkbar machte (Versuch 18). Das Scheitern dieses Versuches sprach zuerst für die Nichtexistenz einer Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$, die sich z.B. mit einer sterischen Hinderung infolge der grossen Jodatome hätte erklären lassen. Diese Annahme wurde durch Versuch 47 widerlegt, der zeigte, dass die Jodverbindung doch darstellbar, wenn auch offenbar nicht ganz so stabil wie die leichteren Homologen ist. Für den andersartigen Verlauf des Versuches 18 kann somit nicht das erwartete Reaktionsprodukt, sondern muss der Reaktionsmechanismus verantwortlich gemacht werden.

4. Reaktion mit Cp_2TiF_2

Auch mit Cp_2TiF_2 entstand keine dem Chlor und Brom analoge Fluorverbindung des Titoxans (Versuch 19). Hier trat nicht, wie bei der Jodverbindung beschrieben, Zersetzung ein, sondern es wurde nach Beendigung des Versuches unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Im weiteren Verlauf der Arbeit gelang es zwar nicht, auf irgend einem anderen Weg der Verbindung habhaft zu werden, dennoch ist anzunehmen, dass auch hier das Ausbleiben der Reaktion am Reaktionsweg liegt und das $(\text{Cp}_2\text{TiF})_2\text{O}$ auf eine andere Weise doch zugänglich sein wird. Aus Gründen der Systematik wäre ein Vergleich bezüglich Farbe und Schmelzpunkt mit den anderen Halogeniden interessant.

5. Reaktion mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$

a. Reaktionsverlauf

Die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$ mit CaH_2 in abs. Aceton (Versuch 20) verlief genau so wie sie schon für das Chlorid beschrieben wurde.

b. Reaktionsprodukt

Auf Grund der Analyse wurde die Formel $[(\text{Cp}_2\text{TiSCN})_2\text{O}]_n$ aufgestellt. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 463.6, der dem einfachen Formelgewicht ($n=1$) entspricht, für das sich ein Betrag von 488.32 errechnet.

Die Substanz ist wie die homologen Chlor- und Bromverbindungen orangefarben, fest und kristallin, zeigt die gleichen Lösungseigenschaften (Versuch 28) und hat denselben Schmelzpunkt von $235^\circ\text{--}236^\circ\text{C}$ (Zers.) wie diese.

c. Struktur

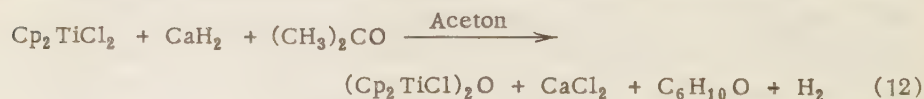
Im IR-Spektrum beweisen zwei für die Ti-O-Ti-Bindung charakteristische Banden die Strukturidentität mit $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ und $(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$ (vgl. S. 92).

6. Aufklärung des Reaktionsmechanismus

Die Bildungsweise der Tetracyclopentadienyl-Dihalogen-Dititoxane wurde am Beispiel der Bildung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ aufgeklärt.

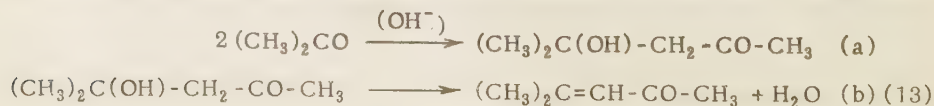
Der erste Schritt zur Lösung dieser Aufgabe war die Beantwortung der Frage nach der Herkunft des eingeführten Sauerstoffes. Da die Reaktion unter vollständigem Luftausschluss in reinem Stickstoff durchgeführt wurde und die einzige sauerstoffhaltige Komponente das Aceton war, konnte der Sauerstoff nur aus diesem Aceton stammen. Das musste bewiesen und anschliessend sein Weg vom Carbonyl- zum Äthersauerstoff verfolgt werden.

Bei einer Wiederholung von Versuch 15 wurde durch quantitative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches neben dem Hauptprodukt $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ und neben der starken Wasserstoffentwicklung pro Mol eingesetzter Titanverbindung noch $\frac{1}{2}$ Mol CaCl_2 bestimmt und Mesityloxyd, eine farblose, bei 130°C siedende Flüssigkeit der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, isoliert (Versuch 21), so dass Ausgangs- und Endprodukte in einer ersten Gleichung (ohne Koeffizienten) gemäss



zusammengefasst werden können.

Aceton war also zu Mesityloxyd kondensiert worden, das ist ein bekannter Vorgang, der von OH^- katalysiert über die Zwischenstufe Diacetonalkohol gemäss



abläuft und bei dem pro 2 Mol Aceton 1 Mol Wasser entbunden wird.

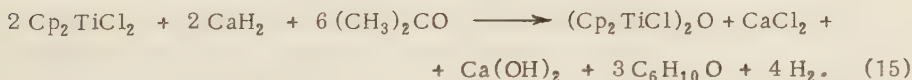
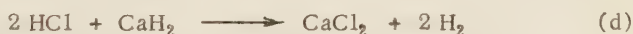
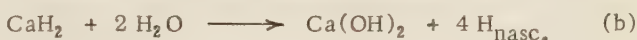
In Versuch 22 wurde gemäss



die Bildung von Mesityloxyd aus Aceton durch H^- -Katalyse [†]) mit CaH_2 bewiesen. Die Reaktion bleibt nicht auf der Stufe des Diacetonalkohols stehen, weil diesem naturgemäss durch CaH_2 das H_2O entzogen wird.

Durch die Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und Diacetonalkohol in einem für die Reaktion indifferenten Lösungsmittel (THF) konnte die Vermutung bewiesen werden, dass Diacetonalkohol bzw. das bei der Bildung von Mesityloxyd aus diesem freigesetzte Wasser, das treibende Agens der Reaktion ist (Versuch 23). Schliesslich wurde auch noch der Diacetonalkohol durch H_2O -gesättigten Äther ersetzt (Versuch 24) und damit die Umsetzung ebenso erfolgreich durchgeführt.

Auf Grund dieser Befunde lässt sich aus den Einzelreaktionen und noch zu beweisenden Vermutungen das folgende Reaktionsschema diskutieren:



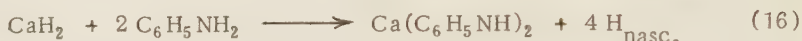
Nach Gleichung 15a wird, wie oben besprochen, Wasser in Freiheit gesetzt, welches mit CaH_2 nach 15b nascierenden Wasserstoff entwickelt, der seinerseits nach (15c) aus Cp_2TiCl_2 das in Substanz nicht fassbare, hypothetische Halbhydrid $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{Cl}$ bildet. Der dabei notwendig auftretende Chlorwasserstoff wird sofort von dem im Überschuss vorhandenen CaH_2 gemäss (15d) zu CaCl_2 , das in stöchiometrischer Menge bestimmt werden konnte, umgesetzt. Mit laufend durch den Kondensationsprozess nach (15a) entstehendem H_2O setzt sich das Halbhydrid unter H_2 -Abspaltung und Einbau der Ätherbrücke gemäss

[†]) Es ist selbstverständlich möglich, aber für den übrigen Mechanismus bedeutungslos, dass die Kondensation nicht durch H^- , sondern wie üblich durch OH^- katalysiert wird, wenn man bedenkt, dass die verwendete CaH_2 -Suspension durch Verwitterungsprozesse bei der Aufbereitung einen geringen Prozentsatz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthalten konnte.

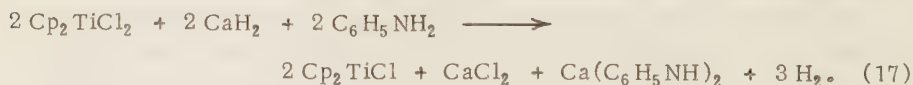
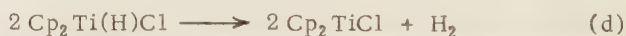
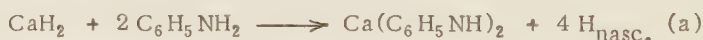
(15e) zu $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ um. Es könnte selbstverständlich auch in einer Rückreaktion mit dem gleichzeitig entstehenden Chlorwasserstoff wieder Cp_2TiCl_2 bilden. Aus einem dabei sich einstellenden Gleichgewicht würde durch den beschriebenen Einbau der Ätherbrücke das Halbhydrid entfernt werden. Die einmal gebildete Ti-O-Bindung ist wegen der grösseren $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$ -Affinität gegen die Angriffe des nascierenden Wasserstoffs unter den gegebenen Voraussetzungen geschützt.

Es fehlte natürlich nicht an Überlegungen und Versuchen, um das Halbhydrid in Substanz zu gewinnen.

Lässt man z.B. auf CaH_2 trockenes Anilin einwirken, so wird nach



Wasserstoff entwickelt. Führt man diese Reaktion in Gegenwart von Cp_2TiCl_2 in abs. THF durch (Versuch 27), so wirkt nasc. Wasserstoff auf das Dichlorid ein, ohne dass durch eine Nebenreaktion entstehendes H_2O mit dem gesuchten Halbhydrid weiterreagieren kann und dieses erhalten bleiben müsste. Das Ergebnis lehrte jedoch, dass unter den Bedingungen des Versuches ($K_p \text{ THF} = 63^\circ\text{C}$) das Halbhydrid unter Wasserstoffabspaltung in das oxydationsempfindliche Cp_2TiCl mit reduziertern Titan übergeht. Diesen Reaktionsverlauf gibt Gleichung 17 wieder:



Auf einem anderen Wege, nämlich bei der durch eine katalytische Menge LiBH_4 angeregten Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH in abs. THF (Versuch 36), konnte eine bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbare, weingelbe Lösung gewonnen werden, die wasserstoffaktiv war und die Ti und H^- in dem der Formel $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{Cl}$ entsprechenden Verhältnis von 1 : 1 enthielt. Bei dem Versuch, durch Entfernen des Lösungsmittels die feste Substanz zu isolieren, gab diese ihren Wasserstoff ab und ging in das eben schon besprochene Cp_2TiCl über. Daraus erhellt, dass unter schonenden Bedingungen die Bildung des Halbhydrides möglich ist, dieses aber selbst dann nur kurze Zeit in Lösung und nicht als Festkörper beständig ist. Eine letzte Frage zum Thema "Reaktionsmechanismus"

wurde schliesslich von den Versuchen 25 und 26 beantwortet.

Unabhängig vom übrigen Reaktionsgeschehen kann nach Gleichung 15a mehr H_2O aus Aceton freigemacht werden als nach (15e) verbraucht wird. Will man nicht von vornherein annehmen, dass dieser Überschuss vom CaH_2 abgefangen wird, so müsste Gleichung 15e richtiger durch



wiedergegeben werden. Es ist durchaus anzunehmen, dass ein Hydroxochlorid als Zwischenprodukt auftritt, dass es aber sofort nach seiner Bildung gemäss



durch die wasserentziehende Wirkung von CaH_2 einer Kondensation unterliegt. Es gelang, diesmal unter Verwendung von Cp_2TiBr_2 , mit CaH_2 und einem grossen Überschuss H_2O (um die Reaktion nach Gleichung 19 auszuschliessen), das Hydroxobromid $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ darzustellen (Versuch 25) und in einer getrennten Reaktion dieses mit CaH_2 analog Gleichung 19 zum $(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$ weiterreagieren zu lassen (Versuch 26) und damit die Realität der Gleichungen 18 und 19 zu beweisen.

IV. Grignardierung und Phenylierung von $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$

1. Die Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$

a. Darstellung

Wie in Versuch 41 gezeigt wurde, kann mit Grignardreagens aus $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ in glatter Reaktion und mit etwa 90% Ausbeute gemäss



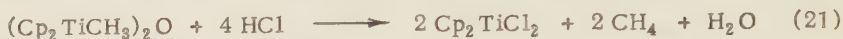
das Tetracyclopentadienyl-Dimethyl-Dititoxan dargestellt werden.

b. Eigenschaften

Die Verbindung ist zitronengelb, fest und kristallin, sie sublimiert im HV bei 175°C und zersetzt sich an der Luft und unter Atmosphärendruck bei etwa 180°C . Sie ist ausser in den für die Halogen-Titoxane gebräuchlichen Lösungsmitteln noch in Äther und Petroläther löslich (Versuch 42).

Gegen Luftsauerstoff ist die Verbindung beständig. Eine Substanzprobe wurde über ein Jahr ohne Anzeichen von Zersetzung unter Luftzutritt aufbewahrt.

Mit Säuren wird farbloses, brennbares, durch flüssigen Stickstoff nicht kondensierbares Methan entwickelt und gleichzeitig die Ätherbrücke gemäss



gespalten und das Dichlorid des $\text{Cp}_2\text{Ti}^{++}$ -Kations zurückgebildet (Versuch 43).

c. Struktur

Im IR-Spektrum beweist das Auftreten der zwei für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Banden die Strukturgleichheit der Verbindung mit den Halogen-Titoxanen (vgl. S. 91).

2. Die Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$

a. Darstellung

In glatter Reaktion konnte in $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit Hilfe von LiC_6H_5 gemäss



das Halogen gegen den Phenylrest ausgetauscht werden (Versuch 44). Die Ausbeute an Tetracyclopentadienyl-Diphenyl-Dititoxan betrug 88%.

b. Eigenschaften

Die Substanz ist fest, kristallin und gelb gefärbt (etwas dunkler als die Methylverbindung); sie zersetzt sich bei etwa 195°C unter Normalbedingungen. Sie sublimiert auch im Hochvakuum nicht und löst sich wie die Methylverbindung in Aceton, Benzol, THF und Petroläther, während sie in Wasser wie diese unlöslich ist (Versuch 45).

c. Struktur

Wegen der im IR-Spektrum auftretenden, für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Banden kann für $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ die gleiche, durch diesen Bindungstyp gekennzeichnete Struktur angenommen werden wie für die Methylverbindung und für die Halogen-Titoxane (vgl. S. 91).

V. Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HMgX

Der gelungene Austausch von Halogen gegen Methyl im Chlor-Titoxan, wie er im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde, liess die Vermutung aufkommen, dass eine analoge Umsetzung zum Austausch von Halogen gegen Hydridwasserstoff

führen sollte, wenn man die seit einiger Zeit ¹⁰⁾ leicht zugänglichen Grundkörper der Grignardverbindungen HMgX gemäss



zu dieser Reaktion verwendet. Wie zwei Versuche zeigten, ist das leider nicht der Fall.

1. Reaktion mit HMgCl

Bei der zuerst unter den gleichen Bedingungen wie zur Darstellung der Methylverbindung versuchten Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HMgCl gemäss Gleichung 23, konnte keine Veränderung, die auf eine Reaktion hindeutete, beobachtet werden. Auch eine Temperaturerhöhung hatte keinen Erfolg, denn nach 2 Stunden Reaktionsdauer wurde $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ unverändert zurückgewonnen. Die erwartete Umsetzung hatte nicht stattgefunden (Versuch 46).

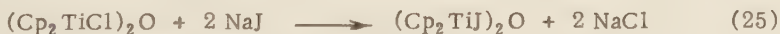
2. Reaktion mit HMgJ

a. Reaktionsverlauf

Mit HMgJ reagierte $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur. Innerhalb 2 Stunden wurden zum Teil 1-2 mm grosse Kristalle in der Reaktionslösung gebildet, die leicht von den übrigen Reaktionsteilnehmern abgetrennt werden konnten. Wie die Analyse zeigte, war die Reaktion aber nicht in der von Gleichung 23 angedeuteten Richtung abgelaufen, sondern es hatte ein Halogenaustausch gemäss



stattgefunden (Versuch 47). Das erscheint umso merkwürdiger, als ein Halogenaustausch durch die Umsetzung gemäss



nicht zu erzwingen ist (Versuch 30).

Wenn durch dieses Ergebnis dem vorliegenden Versuch zwar der gewünschte Erfolg versagt blieb, so lieferte er statt dessen aber das noch ausstehende Jod-Titoxan, das auf dem für die Darstellung der übrigen Halogen-Titoxane üblichen Weg nicht zugänglich ist.

¹⁰⁾ E. Wiberg, P. Strebel, Liebigs Ann. der Chemie 607, 9 (1957).

b. Reaktionsprodukt

Die Substanz ist fest, kristallin und rot gefärbt. Sie weicht in der Färbung somit von den drei farbgleichen Chlor-, Brom- und Rhodan-Titoxanen ab. Der Zersetzungspunkt wurde zu 226°C bestimmt. Als Lösungsmittel kommen Aceton, Benzol, THF und, ebenfalls abweichend von den anderen Titoxanen, Äther in Frage (Versuch 48).

c. Struktur

Das IR-Spektrum der Verbindung mit den für die Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Banden erbringt auch in diesem Fall den Beweis der Strukturidentität mit den übrigen Titoxanen (vgl. S. 91).

VI. Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4

1. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4 im Molverhältnis 1 : 2

a. Reaktionsverlauf

Bei Zimmertemperatur wurde einer Lösung von Cp_2TiCl_2 in abs. Äther unter Luftausschluss eine eingestellte Lösung von LiBH_4 in Äther langsam zugetropft (Versuch 33). Bei jedem Tropfen LiBH_4 färbte sich die Eintropfstelle tiefblau. Beim Aussetzen der LiBH_4 -Zugabe machte die Blaufärbung jedoch einer schmutzigen Graufärbung Platz, um bei weiterem Zutropfen erneut aufzutreten. Dieses Spiel wiederholte sich solange, bis die blau bleibende Lösung die Verbindungen Cp_2TiCl_2 und LiBH_4 im Molverhältnis 1 : 2 enthielt. Nach dem Filtrieren unter Luftausschluss entstand beim Einengen der klaren Lösung i.V. ein blauer, kristalliner Niederschlag, der durch Sublimation gereinigt wurde.

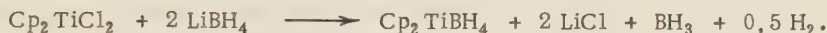
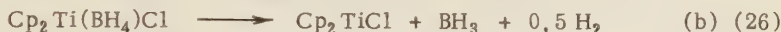
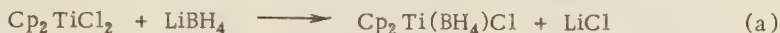
b. Reaktionsprodukt

Auf Grund der Analyse kommt der Verbindung die Formel Cp_2TiBH_4 zu. Mit der ebullioskopischen Methode wurde das Molekulargewicht zu 372,8 bestimmt. Das ist fast das zweifache Formelgewicht (= 385,86) und deutet auf eine Dimerisierung hin. Dieser Befund ist für Boranate nichts Aussergewöhnliches, tritt doch schon der einfachste Vertreter, das BH_3 nur in dimerer Form als Diboran $(\text{BH}_3)_2$ auf. Die blauen Kristalle sublimieren im Ölpumpenvakuum leicht zwischen 125°-130°C und wachsen dabei bis zu 1 cm langen Nadeln auf.

Im Gegensatz zu allen bisher behandelten Cyclopentadienyl-Titanverbindungen ist das Boranat sauerstoffempfindlich. Die aus einer Lösung entstehenden relativ kleinen Kristalle färben sich an der Luft fast augenblicklich gelb, während die bei der Sublimation erhaltenen langen Nadeln etwas beständiger sind.

c. Reaktionsmechanismus

Aus diesen und gleich noch zu besprechenden Beobachtungen aus anderen Versuchen (vgl. Versuche 34, 35 und 36) lässt sich die Bildung von Cp_2TiBH_4 zwanglos in drei Gleichungen aufgliedern. Und zwar wird gemäss



nach Gleichung 26a das erste Äquivalent LiBH_4 zur Ablösung des ersten Chloratoms vom Titan benötigt. Das entstehende, 1 Cl und die BH_4 -Gruppe enthaltende Molekül zerfällt jedoch nach (26b) unter BH_3 -Abspaltung und Wasserstoffentwicklung und lässt ein Molekül mit reduziertem Titan zurück, welches nach (26c) mit dem zweiten Äquivalent LiBH_4 reagiert und dabei sein Chlor gegen die BH_4 -Gruppe eintauscht.

2. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4 und LiH im Molverhältnis 1 : 1 : 1

a. Reaktionsverlauf

Zu einer Lösung von Cp_2TiCl_2 in abs. Äther wurde LiH im grossen Überschuss gegeben und in dieses Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur und unter Luftausschluss langsam eine eingestellte Lösung von LiBH_4 in Äther getropft. Bei jedem Tropfen entstand eine Blaufärbung, die sofort von einer Graufärbung verdrängt wurde, aber bei erneutem Zutropfen wiederkehrte und schliesslich bei einem LiBH_4 -Verbrauch bestehen blieb, der einem Verhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1$ entsprach. Nach dem Filtrieren entstanden aus der Lösung beim Einengen blaue Kristalle, die durch Sublimation gereinigt wurden (Versuch 34).

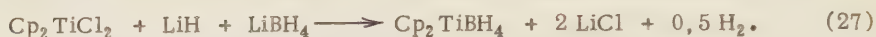
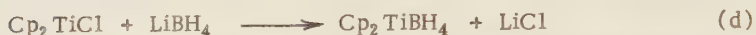
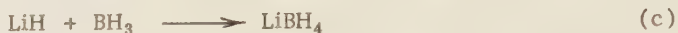
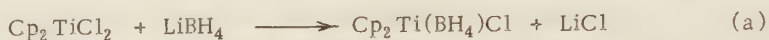
b. Reaktionsprodukt

Das Reaktionsprodukt war, wie aus der Analyse hervorging, mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Cp_2TiBH_4 identisch. Es zeigte die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie dieses.

c. Reaktionsmechanismus

Beim ersten Reaktionsschritt wird gemäss Gleichung 27a das eine Chloratom durch ein Äquivalent LiBH_4 abgespalten. Das dabei entstandene instabile Gebilde gibt nach (27b) Wasserstoff und Borwasserstoff ab, der nach (27c) vom LiH abgefangen und zu LiBH_4 regeneriert wird, welches dann ein zweites Mal mit der

Titanverbindung reagiert. Im ganzen ergeben sich hier 4 Teilvorgänge:



Der um 1 Äquivalent geringere Verbrauch von LiBH_4 bei Gegenwart von LiH beruht also auf der nach Gleichung 27c erfolgenden Regeneration des LiBH_4 .

3. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiBH_4 in Äther

a. Reaktionsverlauf

Die in den beiden vorangegangenen Versuchen bezüglich der auftretenden Färbungen gemachten Beobachtungen, regten dazu an, das Cp_2TiCl_2 in Gegenwart von LiH mit einem grossen Unterschuss oder besser gesagt mit einer katalytischen Menge des offenbar reaktionsauslösenden LiBH_4 umzusetzen (Versuch 35). Zum Reaktionsgemisch aus Cp_2TiCl_2 und LiH in Äther wurden also diesmal nur wenige Tropfen LiBH_4 -Lösung gegeben. Dabei färbte sich die Lösung gelb, wurde aber schnell dunkler und erreichte über Mischfarben schliesslich ein sattes Schwarz. Nach dem Filtrieren unter Luftausschluss konnten beim Einengen i.V. schwarze Kristalle isoliert werden, die durch Sublimation nicht zu reinigen waren und daher aus Petroläther umkristallisiert wurden.

b. Reaktionsprodukt

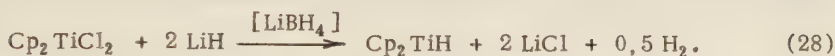
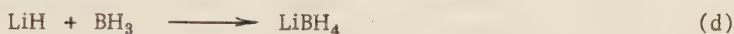
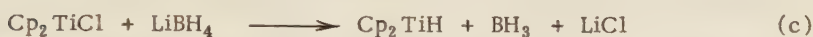
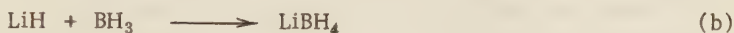
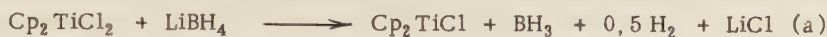
Die Analyse der schwarzen Kristalle bereitete wegen ihrer grossen Oxydationsempfindlichkeit erhebliche Schwierigkeiten.

Der Wasserstoff- und der Titanwert stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den errechneten Werten für die Formel Cp_2TiH , die sich aus dem gefundenen Verhältnis der drei Elemente C, H und Ti ergibt. Der zu tief gefundene Kohlenstoffwert (8.7 statt 10 C-Atome je Ti-Atom) lässt auf eine Titancarbidbildung bei der Verbrennung schliessen, wie sie teilweise auch bei den anderen Verbindungen, allerdings niemals in diesem Masse beobachtet werden konnte. Eine Molekulargewichtsbestimmung scheiterte an der geringen Löslichkeit und an der grossen Oxydationsempfindlichkeit der Substanz. Bis 200°C konnte im HV keine Sublimation beobachtet werden.

c. Reaktionsmechanismus

Es wurde gezeigt, dass LiH allein mit Cp_2TiCl_2 nicht reagiert (Versuch 1),

dass es aber in Gegenwart von LiBH_4 in die Reaktion einzugreifen vermag, indem es immer wieder mit freigesetztem Diboran LiBH_4 zurückbildet (Versuch 34). Aus diesen beiden Erkenntnissen lässt sich die Bildung von Cp_2TiH ableiten wie das folgende Schema zeigt:



In Gleichung 28a ist die Bildung der schon bekannten Titan(III)-Verbindung wiedergegeben, die bisher aufgeteilt als (26a, b) bzw. (27a, b) gezeigt wurde. Nach (28b) wird die dabei freigewordene Menge Diboran wieder zu LiBH_4 umgesetzt, das mit Cp_2TiCl weiterreagiert nach (28c) und zwar nicht wie bisher in den Gleichungen (26c) bzw. (27d) zum Boranat, sondern wegen Gleichung 28d, die eine Rückbildung des Katalysators fordert, zur Wasserstoffverbindung Cp_2TiH . Die Richtigkeit dieser Formulierung wird dadurch bewiesen, dass an dieser Stelle in die schwarze Lösung eingeleitetes Diboran sogleich zur Bildung von Cp_2TiBH_4 gemäss



führt (Versuch 35). Damit ist gleichzeitig das kurzzeitige Auftreten der Grau- und Schwarzfärbungen bei den Umsetzungen mit äquivalenten Mengen LiBH_4 erklärt, d.h. es darf angenommen werden, dass auch dort die Bildung einer Wasserstoffverbindung der erste, die Anlagerung von BH_3 der zweite Reaktionsschritt ist.

4. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiBH_4 in THF

a. Reaktionsverlauf

Die gleiche, im vorigen Abschnitt beschriebene Reaktion verlief bei Verwendung von abs. THF an Stelle von Äther etwas langsamer. Es wurde wiederum die Bildung einer gelben Verbindung in der Lösung beobachtet, die aber nicht so rasch wie dort durch die Folgereaktionen verbraucht wurde und infolgedessen untersucht werden konnte. Ein Teil der Lösung wurde i.V. eingengt, dabei entstand ein brauner Niederschlag. In einem anderen Teil wurden der Titangehalt und der bei der Hydrolyse entwickelte Wasserstoff gemessen und gefunden, dass

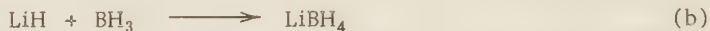
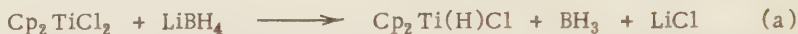
das Verhältnis $\text{Ti} : \text{H}^- = 1 : 1$ war (Versuch 36).

b. Reaktionsprodukt

Der Niederschlag erwies sich als Cp_2TiCl , es bildete sich daraus durch Oxydation das bekannte $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$. Die Verhältnisanalyse spricht dafür, dass das mit gelber Farbe gelöste Produkt $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{Cl}$ ist, das beim Einengen der Lösung seinen Wasserstoff abgibt.

c. Reaktionsmechanismus

Mit dieser Versuchsanordnung gelang es, das bei der Bildung der Halogen-Titoxane als Zwischenstufe angenommene Halbhydrid (15c) in Lösung nachzuweisen. Es entsteht gemäss



und zerfällt nach



In Gleichung 30a wird somit die nach (28c) verlaufende Substitution schon auf das erste abzusplattende Chloratom im Cp_2TiCl_2 -Molekül angewendet.

5. Reaktion von Cp_2TiBH_4 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

Durch Umsetzung des Boranats mit einem Amin gemäss



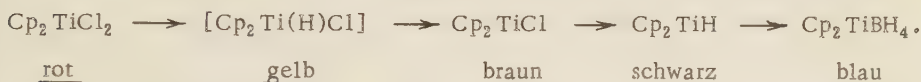
sollte die Darstellung der Wasserstoffverbindung noch auf einem anderen Weg versucht werden (Versuch 51).

Die Umsetzung von Boranaten mit Aminen ist eine beliebte Methode zur Darstellung von Hydriden aus Boranaten. Sie gründet sich auf die ausgeprägte Neigung der Borane wie auch der Borhalogenide und -alkyle, Additionsverbindungen zu bilden. Die Bindung entsteht dabei durch Anlagerung der Elektronenlücke des Boratoms an das freie Elektronenpaar eines der rechten Hälfte des Periodensystems entstammenden Elements.

Die Reaktion wurde in abs. Äther durchgeführt. Nach kurzer Zeit zeigte die eintretende Schwarzfärbung den Verlauf der Reaktion in der gewünschten Richtung an. Leider gelang es nicht, ein vollständig borfreies Produkt zu isolieren.

6. Kurze Zusammenfassung der Reaktionen mit LiBH_4

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann die Bildung der bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4 entstehenden Produkte wie folgt formal zusammengefasst werden:



Die in eckige Klammern geschriebene Verbindung ist instabil und unter Normalbedingungen nicht existenzfähig.

VII. Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4

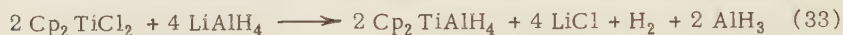
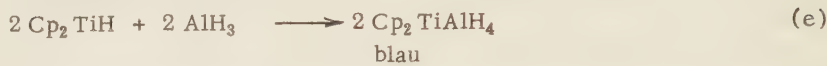
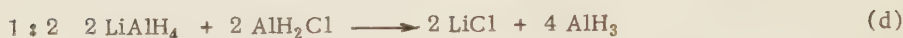
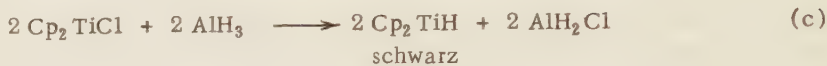
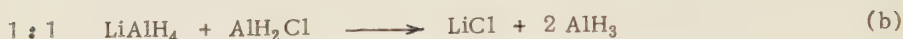
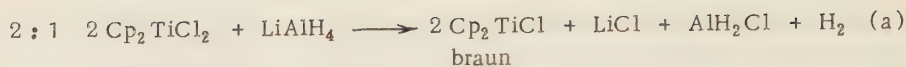
1. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 1 : 2

a. Reaktionsverlauf

Unter Luftausschluss, in einer Stickstoffatmosphäre und bei Zimmertemperatur wurde zu einer Lösung von Cp_2TiCl_2 in abs. Äther langsam eine eingestellte Lösung von LiAlH_4 getropft. Dabei wurde mit steigendem Verbrauch an LiAlH_4 ein Farbwechsel der Lösung beobachtet, der jeweils bei ganzzahligen Molverhältnissen eintrat und von rot über braun und schwarz nach blau führte (Versuch 37). Durch eine weitere LiAlH_4 -Zugabe über das Molverhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 2$ hinaus wurde weder die Farbe der blauen Lösung verändert noch der weisse Niederschlag vermehrt, der sich bei seiner Untersuchung als reines LiCl zu erkennen gab. Die Isolierung eines Festkörpers aus der Lösung gelang nicht, weil diese sich sofort nach ihrer Darstellung unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung zersetzte. Der bei dieser Zersetzung an der Gefäßwand niedergeschlagene Metallspiegel bestand aus Titan und Aluminium.

b. Reaktionsmechanismus

Auf Grund der ermittelten Menge LiAlH_4 , die zur Bildung sich in der Farbe unterscheidender Zwischenverbindungen verbraucht wurde, und in Analogie zu den bei den Umsetzungen mit LiBH_4 gewonnenen Erkenntnissen wird das Reaktionsgeschehen zweckmässig wie folgt wiedergegeben:



Gemäss Gleichung 33a bildet sich nach einem Verbrauch von 1 Mol LiAlH_4 pro 2 Mol Titanverbindung braunes $\text{Cp}_2 \text{ TiCl}$, wie es von früheren Versuchen her bekannt ist. Gleichzeitig entsteht LiCl , während die AlH_3 -Komponente des LiAlH_4 eines seiner 3 Wasserstoffatome gegen Chlor austauscht und in Monochloralan, AlH_2Cl , übergeht, welches nach (33b) vom zweiten Äquivalent LiAlH_4 zu LiCl und Alan, AlH_3 , umgesetzt wird. Dieses Alan reagiert nun, wiederum nur mit einem seiner 3 Wasserstoffatome, nach (33c) mit dem in (33a) entstandenen $\text{Cp}_2 \text{ TiCl}$ zu schwarzem, ätherlöslichem $\text{Cp}_2 \text{ TiH}$, das von der LiBH_4 -katalysierten Umsetzung von $\text{Cp}_2 \text{ TiCl}_2$ mit LiH her bekannt ist. Dabei wird wieder Monochloralan gebildet, das jetzt von den beiden letzten Äquivalenten LiAlH_4 nach (33d) in LiCl und AlH_3 umgesetzt wird. Die Hälfte dieses AlH_3 lagert sich gemäss (33e) an das $\text{Cp}_2 \text{ TiH}$ unter Bildung des blauen instabilen $\text{Cp}_2 \text{ TiAlH}_4$ an, das sich unter Titan- und Aluminiumabscheidung, wahrscheinlich unter vollständigem Abbau des Moleküls, etwa gemäss



zersetzt.

Nach Gleichung 33d bildet sich die doppelte Menge AlH_3 , die benötigt wird, um die nach (33e) verlaufende Umsetzung zum Abschluss zu bringen, so dass in Summa bei den Reaktionsprodukten schliesslich unverbrauchtes AlH_3 auftritt. Tatsächlich wurde im Versuch beobachtet, dass schon nach einem Verbrauch, der dem Verhältnis $\text{Cp}_2 \text{ TiCl}_2 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 1,5$ entspricht, sich die blaue Farbe der Lösung nicht mehr änderte, dagegen immer noch, bis zum Verhältnis $1 : 2$, weisses LiCl gebildet wurde.

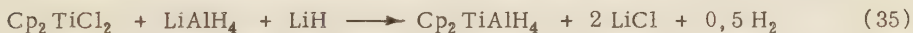
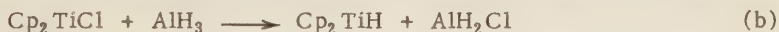
2. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 und LiH im Molverhältnis 1 : 1 : 1

a. Reaktionsverlauf

Die gleiche im vorangehenden Abschnitt beschriebene Reaktion wurde in Gegenwart von überschüssigem LiH durchgeführt (Versuch 38). Es bildete sich wie dort eine blaue, ätherlösliche Verbindung, die, diesmal bei etwa -50°C aufbewahrt, mehrere Tage haltbar war, sich aber beim Anwärmen auf Zimmertemperatur zersetzte. Eine konstante Blaufärbung trat bei dieser Anordnung schon nach einem LiAlH_4 -Verbrauch ein, der einem Molverhältnis von Cp_2TiCl_2 : $\text{LiAlH}_4 = 1 : 1$ entspricht.

b. Reaktionsmechanismus

Im ersten Reaktionsschritt wird gemäss Gleichung 35a Cp_2TiCl_2 zu Cp_2TiCl reduziert und dieses von gleichzeitig gebildetem AlH_3



nach (35b) zur Wasserstoffverbindung umgesetzt. Dabei entsteht Monochloralan, das von LiH nach (35c) unter LiCl -Bildung in AlH_3 umgesetzt wird. Das AlH_3 lagert sich gemäss (35d) an das Cp_2TiH an und bildet blaues, ätherlösliches $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_4$, das bei Zimmertemperatur, wie in Gleichung 34 angedeutet ist, zerfällt. Hier erscheint im Reaktionsprodukt kein überschüssiges AlH_3 . Das beruht auf der verschiedenartigen "Regenerierung" des Monochloralans. Durch die Anwendung von LiH bildet sich hier pro Mol Monochloralan nämlich nur 1 Mol AlH_3 , während nach Gleichung 33d,e wegen der Verwendung von LiAlH_4 pro Mol Monochloralan 2 Mol freies AlH_3 entstehen.

3. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiAlH_4

a. Reaktionsverlauf

Durch eine katalytische Menge LiAlH_4 konnte die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH gestartet werden. Sie wurde unter Luftausschluss, bei Zimmertemperatur und in abs. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt. Unter mässiger

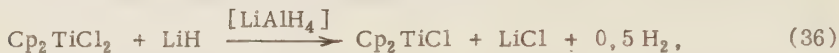
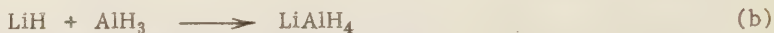
Gasentwicklung entstand eine braune Lösung, aus der ein brauner, pulveriger Niederschlag isoliert werden konnte (Versuch 39).

b. Reaktionsprodukt

Die Analyse und das bei der Oxydation entstehende $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ zeigen an, dass es sich bei der braunen Substanz um Cp_2TiCl handelt, das schon wiederholt (Versuche 27 und 36) als Reaktionsprodukt isoliert wurde.

c. Reaktionsmechanismus

LiAlH_4 zeigt die gleiche katalytische Wirkung wie LiBH_4 bei der Reaktion nach Gleichung 30. Hier wie dort ist gemäss



bei Anwendung von THF als Lösungsmittel, Cp_2TiCl das Endprodukt der Reaktion.

4. Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 1 : 1

a. Reaktionsverlauf

Die in Abschnitt 1 dieses Kapitels beschriebene Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 wurde wiederholt, diesmal aber LiAlH_4 nur bis zu einem dem Molverhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 1$ entsprechenden, Verbrauch zugesetzt. Es entstand eine schwarze Lösung, aus der luftempfindliche, schwarze Kristalle isoliert wurden (Versuch 40).

b. Reaktionsprodukt

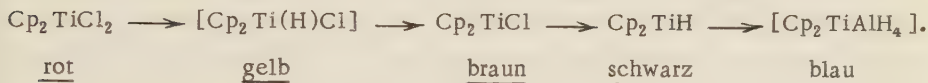
Ein Vergleich der Analysenwerte zeigt, dass die schwarze Verbindung Cp_2TiH ist, also jene schon bei der LiBH_4 -katalysierten Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH entstandene Substanz (Versuch 35).

c. Reaktionsmechanismus

Den Reaktionsmechanismus zeigen die schon besprochenen Gleichungen 33a-c.

5. Kurze Zusammenfassung der Reaktionen mit LiAlH₄

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann die Bildung der bei der Reaktion von Cp₂TiCl₂ mit LiAlH₄ entstehenden Produkte wie folgt zusammengefasst werden:



Die in eckige Klammern geschriebenen Verbindungen sind instabil und unter Normalbedingungen nicht existenzfähig.

LiAlH₄ reagiert offenbar als LiH·AlH₃, wobei im Gegensatz zu den Reaktionen mit LiH·BH₃ auch das AlH₃ eines seiner 3 Wasserstoffatome zur Reaktion beisteuert, wie aus den Gleichungen 33a und 35a-b hervorgeht, so dass beispielsweise zur Bildung von Cp₂TiCl nur ½ Äquivalent LiAlH₄ verbraucht wird, während zur gleichen Reaktion 1 Äquivalent LiBH₄ benötigt wird (Gl. 27a-b).

Die Verbindung Cp₂TiAlH₄ ist, im Gegensatz zum gut kristallisierten Cp₂TiBH₄, in Substanz nicht fassbar, sondern zersetzt sich in der Lösung unter Abscheidung eines Metallspiegels.

VIII. Einführung von Schwefel in Cp₂TiX₂-Verbindungen

1. Reaktion von Cp₂TiCl₂ mit H₂S in Gegenwart von CaH₂

a. Vorbemerkung

Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von (Cp₂TiCl)₂O führt (vgl. Kap. III 6), liess vermuten, dass auch andere Elemente die Stellung des Sauerstoffs in dieser Verbindung einnehmen könnten und ihre Darstellung auf dem gleichen Wege wie dort gelingen müsste. Besonders geeignet für diesen Zweck schien der Schwefel zu sein. Ist es letztlich, wie gezeigt wurde, die Reaktion von H₂O mit einem als Zwischenprodukt gebildeten Halbydrid, Cp₂Ti(H)X, die zu der Verbindungsklasse der Titoxane führt, so sollte eine analoge Reaktion mit H₂S den Einbau von Schwefel zwischen 2 Cp₂TiX-Reste gestatten. Auf diesen Überlegungen beruht der Versuch 49.

b. Reaktionsverlauf

In eine siedende Lösung von Cp₂TiCl₂ in abs. Tetrahydrofuran, die mit einem Überschuss CaH₂ versehen war, wurde unter Luftausschluss getrockneter Schwefelwasserstoff in langsamem Strom eingeleitet. Es trat mit einer heftigen Gasentwicklung augenblicklich eine Reaktion ein, in deren Verlauf das rote

Ausgangsprodukt verbraucht wurde. Als Reaktionsprodukt konnte eine braune, kristalline Substanz isoliert werden.

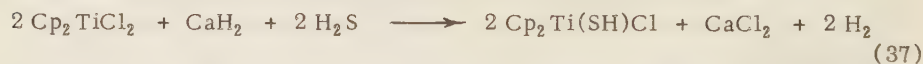
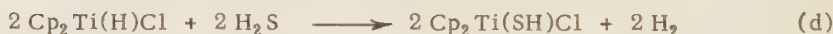
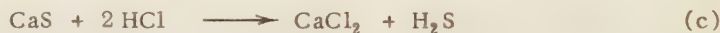
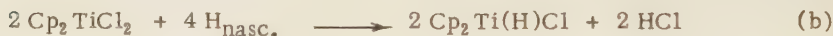
c. Reaktionsprodukt

Auf Grund der Analyse handelt es sich bei der Verbindung um $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})\text{Cl}$. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°C . Sie ist in allen angewandten Lösungsmitteln schlechter löslich als die bisher behandelten Cp_2Ti -Verbindungen (Versuch 50). Im IR-Spektrum tritt eine schwache Bande bei $2538/\text{cm}$ auf, die für die SH-Gruppe kennzeichnend ist. Im Gegensatz zu den übrigen Cp_2Ti -Verbindungen hat die Substanz einen starken, an Mercaptane erinnernden Eigengeruch.

d. Reaktionsmechanismus

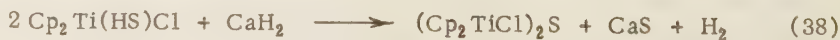
Die Bildung der neuen Verbindung lässt sich, sinngemäss abgewandelt, aber ohne zusätzliche Reaktionsschritte, durch den für die Bildung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ bewiesenen Reaktionsmechanismus zwanglos deuten.

Hier wie dort (Gl. 15a) wird als Primärreaktion gemäss



nach Gleichung 37a nascierender Wasserstoff entwickelt, der nach (37b) aus Cp_2TiCl_2 das instabile Halbhydrid, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{Cl}$ entstehen lässt. Der gleichzeitig gebildete Chlorwasserstoff wird nach (37c) vom CaS (oder auch von dem im grossen Überschuss vorhandenen CaH_2) abgefangen und als in THF unlösliches CaCl_2 ausgeschieden. Nach Gleichung 37d schliesslich reagiert das Halbhydrid mit H_2S , aber nicht wie erwartet zu einer die Ti-S-Ti-Gruppierung enthaltenden Verbindung, sondern unter Ausnutzung nur eines der aciden Wasserstoffatome des Schwefelwasserstoffs zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})\text{Cl}$.

Nach beendeter Reaktion war noch genügend unverbrauchtes CaH_2 im Reaktionsgemisch vorhanden, so dass eine - dem in Gleichung 19 gezeigten Vorgang vergleichbare - Kondensation gemäss



hätte stattfinden können. Das Ergebnis darf also nicht ohne weiteres mit der

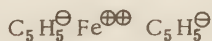
Bildung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ verglichen werden, das bei Anwendung eines grossen H_2O -Überschusses in der sonst gleichen Reaktion entsteht (Versuch 25 und Gl. 19). Die Gründe für die unterschiedliche Reaktionsweise von H_2S und H_2O in diesem Fall lassen sich rein überlegungsmässig nicht weiter aufklären, sondern können nur durch weitere Versuche aufgefunden werden. Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, dass $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})\text{Cl}$ weniger leicht Schwefelwasserstoff abspaltet als $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}$ Wasser.

IX. Theoretische Betrachtungen

Es ist bekannt, dass Übergangsmetallorganyle ausserordentlich labil oder überhaupt nicht zugänglich sind. Auch Titan bildet solche labile Alkyl- oder Arylverbindungen, bei denen Metall und Kohlenstoff je ein Elektron zu einer Einfachbindung beisteuern. Als Beispiel sei das Phenyl-Titan-isopropoxyd ¹¹⁾ genannt, eine luftempfindliche sehr instabile Verbindung des Aryl-Typus. In starkem Gegensatz zu der geringen Stabilität von Körpern dieser Art steht die grosse Beständigkeit der Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen. Es sind das gut kristallisierende, gefärbte Substanzen, die gegen Luftsauerstoff und Wasser beständig sind, sich auch in organischen Lösungsmitteln gut lösen und zum Teil definierte Schmelzpunkte besitzen.

Das unterschiedliche Verhalten gegenüber den Eigenschaften der herkömmlichen Metallorganyle wirft natürlich Fragen über Bindungsverhältnisse und Struktur auf. Während in den Titan-Alkyl-Verbindungen die Metall-Kohlenstoff-Bindung zweifellos eine 2-Elektronenbindung ist, wird für die Biscyclopentadienyl-Titan-Abkömmlinge oder ganz allgemein für die Biscyclopentadienyl-Übergangsmetall-Verbindungen eine andere Bindungsart diskutiert. Die in diesem Zusammenhang aufgestellten Behauptungen sind durch physikalisch-chemische Untersuchungen untermauert worden, und zwar hat man den ersten Vertreter der neuen Stoffklasse, das Ferrocen, besonders eingehend studiert.

Von seinen Entdeckern wurde dem Ferrocen zunächst ein polarer Strukturanteil gemäss



in einem als gestreckt angenommenen Molekül zugeschrieben. Die dieser Annahme widersprechende vorzügliche Löslichkeit in Hexan und anderen organischen Lösungsmitteln, die weitgehende koordinative Absättigung der Molekel und der Diamagnetismus waren Anlass, dass gleichzeitig und unabhängig voneinander von E. O. Fischer ¹²⁾ einerseits und von G. Wilkinson ¹³⁾ andererseits

¹¹⁾ D. F. Herrmann u. W. K. Nelson, J. Am. chem. Soc. 75, 3877 (1953).

¹²⁾ E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg., 7b, 377 (1952).

¹³⁾ G. Wilkinson, R. B. Woodward et al., J. Am. chem. Soc., 74, 2125 (1952).

ein den Eigenschaften entsprechendes Strukturmodell vorgeschlagen wurde. Röntgenographische Untersuchungen schlossen auf Grund der Ausmasse der Elementarzelle und ihrer erforderlichen Besetzung mit zwei Molekeln das gestreckte Modell der Entdecker aus. Sie bewiesen vielmehr das Vorhandensein eines Symmetrie-zentrums und führten zur Postulierung der pentagonal-antiprismatischen Molekelgestalt, die anschaulicher als "sandwich"- oder Doppelkegelstruktur bezeichnet wird. Das Ferrocen wird somit als neuartiger Typ eines Durchdringungskomplexes dargestellt. Das zentrale Fe(II) -Ion besitzt oktaedrisch-koordinative Bindung an die beiden 3-zähligen, aromatisierten, parallel einander gegenüberstehenden C_5H_5^- -Anionen und erlangt infolge Einbeziehung der 6 π -Elektronenpaare beider Ringe die Besetzung $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6$ und damit Kryptonkonfiguration:

	3. Schale					4. Schale			
	d					s	p		
Fe^{++}	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$
Krypton-schale	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$

Es ähnelt somit als d^2sp^3 -Bastard ausserordentlich dem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ -Ion. Chemische, magnetische und röntgenographische Befunde bestätigen diese Auffassung, und auch in den komplexen Kationen $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ erscheint das C_5H_5^- gleichartig gebunden.

Für die Bindung der Cyclopentadienylringe an Titan in den Biscyclopentadienyl-Titan-Verbindungen wurde schon eine 2-Elektronen-Einfachbindung diskutiert¹⁴⁾ mit der Begründung, dass z.B. im Cp_2TiBr_2 , das als $\text{Cp}_2\text{Ti}^{++}$ -Ion aufgefasst werden kann, das Metall nur 2 $3d$ -Elektronen zur Überlappung mit jedem der ungepaarten π -Elektronen zur Verfügung hat. Wegen der ausserordentlichen Ähnlichkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen mit dem Ferrocen, sollte aber doch der Auffassung eines Durchdringungskomplexes mit "sandwich"-Struktur der Vorzug gegeben werden, wenngleich dem Titan im $\text{Cp}_2\text{Ti}^{++}$ -Ion ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2$) durch die 2mal 6 π -Elektronen der aromatisierten C_5H_5^- -Ringe nicht zur Kryptonkonfiguration verholfen werden kann.

¹⁴⁾ W. Moffitt, J. Am. chem. Soc., 76, 3386 (1954)
und G. Wilkinson J. Am. chem. Soc., 76, 4281 (1954).

Es lag jedoch nicht im Aufgabenbereich der Arbeit, über die Bindungsprobleme der Ring-Metall-Bindung in den Biscyclopentadienyl-Titan-Verbindungen in der einen oder anderen Richtung zu entscheiden, vielmehr sollten die neu dargestellten Verbindungen den Stoff zu Überlegungen liefern, die sich mit dem Einfluss der Liganden auf die Eigenschaften der Biscyclopentadienyl-Titan-Verbindungen befassen.

Betrachtet man z.B. die Reihe der Dihalogenide, so fallen die stetig sich ändernden Eigenschaften, wie steigender Schmelzpunkt und Farbvertiefung mit steigendem Molekulargewicht besonders auf. Auch die Löslichkeiten zeigen an, dass die beiden Halogenatome einen deutlichen Einfluss auf den Charakter des Moleküls ausüben.

Ganz anders dagegen verhalten sich die Tetracyclopentadienyl-Dihalogen-Ditoxane, also jene Verbindungen, die zwei über eine Ätherbrücke verbundene Cp_2TiX -Reste enthalten. Es wurden 4 Vertreter dieser neuen Klasse hergestellt und zwar die Chlor-, Brom-, Jod- und Rhodanverbindung. Sie alle haben die gleiche orangene Farbe und unterscheiden sich in ihren Lösungseigenschaften kaum voneinander. Trotz der höheren Molekulargewichte der Titoxane gegenüber den Dihalogeniden (Cl: 443 gegen 249, Br: 532 gegen 338, J: 626 gegen 432, SCN: 488 gegen 294) schmelzen erstere bedeutend tiefer als diese und zwar unabhängig vom Halogen um 234°C herum. Das eingeführte Sauerstoffatom schaltet also den starken Einfluss der Halogenatome aus. Der tiefer liegende Schmelzpunkt lässt sich vielleicht damit erklären, dass ja in Wirklichkeit das Molegewicht, auf eine Cp_2Ti -Einheit bezogen kleiner geworden ist, denn bei der Chlorverbindung wird 1 Cl (35.5) gegen $\frac{1}{2}$ O (8.0) eingetauscht. Eine Parallele zur "echten" Ätherbrücke der organischen Chemie liegt in der Reaktion mit Halogenwasserstoffsäuren vor. Während aber die Titoxane schon von Chlorwasserstoff gespalten werden, wirkt bei den organischen Äthern erst Jodwasserstoffsäure im Überschuss gemäss



Die Grignardierung und Phenylierung^{15, 16)} der Dihalogenide liefert in Ausbeuten unter 10% die äusserst zersetzlichen Dialkyl- und Diarylverbindungen des $\text{Cp}_2\text{Ti}^{++}$ -Kations, während die gleichen Reaktionen mit $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ in fast quantitativer Ausbeute die Methyl- und Phenyl-Verbindungen entstehen lassen, über deren Stabilität unten noch einiges zu sagen ist. Für Ionenreaktionen,

¹⁵⁾ J. Inorg. nucl. Chem., 1956 Vol. 3, 104.

¹⁶⁾ L. Summers, R. H. Uloth, J. Am. chem. Soc., 76, 2278 (1954)

wie sie die Dihalogenide eingehen, sind die Titoxane dagegen nicht geeignet. Will man überhaupt die Begriffe "ionogen" und "kovalent" benutzen, die wegen der Eigenschaftsabstufungen der Dihalogenide für diese nicht eindeutig anwendbar sind, so darf man auf Grund der zuletzt genannten Reaktionen die Titoxane als vorwiegend kovalente Verbindungen betrachten.

Für die Stabilität des eben erwähnten Dimethyl- und Diphenyl-Dititoxans gibt es noch keine Vergleichsmöglichkeiten. Beide Verbindungen sind an der Luft beständig und zersetzen sich bei Temperaturerhöhung erst bei Temperaturen, die weit oberhalb der entsprechenden Zersetzungstemperatur der Dimethyl- und Diphenyl-Verbindungen liegen. Im IR-Spektrum der Substanzen sind eindeutige Anzeichen für eine Kohlenstoff-Metall-Bindung zu beobachten. Diese Bindung, die bei allen bisher bekannten Titan-Alkyl- und Aryl-Verbindungen für deren Zersetzlichkeit verantwortlich ist, wird im vorliegenden Fall, offenbar durch die Elektronegativität des benachbarten Sauerstoffatoms, stabilisiert.

Die negativ verlaufenen Umsetzungen der Biscyclopentadienyl-Titan-Dihalogenide mit Alkali- und Erdalkalihydriden sind noch kein Beweis dafür, dass eine Verbindung der Formel Cp_2TiH_2 nicht existieren kann. Sterische Gründe können z.B. für die Beständigkeit dieser Verbindung keine grosse Rolle spielen, da das Hydrid-Anion einen etwa dem Brom-Ion vergleichbaren Ionenradius hat. Die über die Beständigkeit eines Dihydrids herrschenden Zweifel werden jedoch durch die Versuche mit Lithiumboraurat und Lithiumalanat entschieden. Sie zeigen, dass schon ein als Zwischenprodukt in Lösung abgefangenes Halbhhydrid $\text{Cp}_2\text{Ti(H)Cl}$ instabil ist und Wasserstoff abspaltet. Die beständigen, wenn auch oxydationsempfindlichen Endprodukte dieser Reaktionen sind das Cp_2TiBH_4 und Cp_2TiH , beides Verbindungen mit reduziertem Titan.

C. Beschreibung der Versuche

I. Allgemeines

1. Apparaturen und Geräte

a. Vakuumpumpe

Das Arbeiten mit Hydriden erfordert peinlichen Ausschluss von Luft- und Feuchtigkeit. Wird diese Forderung ausser acht gelassen, so werden durch nicht zu durchschauende Nebenreaktionen falsche Ergebnisse erzielt.

Für das luft- und feuchtigkeitsfreie Experimentieren in der vorliegenden Arbeit hat sich die in der Skizze (Abb. 1) angegebene Apparatur als zweckmässig erwiesen.

Durch eine Ölpumpe kann man die Anordnung über eine durch Schiff'sche Hähne (SH) in mehrere Teile getrennte Hauptleitung evakuieren. Jeder dieser Teile kann über einen weiteren Hahn (AH) mit einem anzuschliessenden Gerät durch einen Vakuumschlauch verbunden werden und ist ausserdem an ein Manometer angeschlossen, welches einerseits einen Vergleich der in den angeschlossenen Geräten herrschenden Drucke erlaubt und andererseits als Überdruckventil bei reaktionsbedingten Gasentwicklungen und ähnlichem dient.

Parallel zu dieser Hauptleitung läuft eine Verteilerleitung für gereinigten Stickstoff, die für jeden Abschnitt der Vakuumleitung einen Hahnanschluss hat. Vakuum- und Stickstoffleitung vereinigen sich in einem Anschlussstück, wie es die Skizze zeigt (Abb. 2), und werden damit an das Reaktionsgefäss angeschlossen.

b. Stickstoffreinigung

Um sauerstofffreien und trockenen Stickstoff zu gewinnen, wurde "Lampensteinstickstoff" ^{†)} über einen Blasenähler einem elektrisch beheizten Kupferturm zugeführt. Der jetzt sauerstofffreie, aber noch feuchte Gasstrom wurde danach durch zwei Trockentürme geleitet, von denen der eine mit Natronkalk und Calciumchlorid, der zweite mit Phosphorpentoxyd und "Blaugel" gefüllt war. Der gereinigte Stickstoff wurde über die unter a) beschriebene Verteilerleitung den entsprechenden Geräten zugeführt.

c. Filtriergeräte

Die in der Filtriertechnik üblichen Frittenfiltriergeräte zum Arbeiten unter Luftausschluss erwiesen sich als unzweckmässig für die vorliegende Arbeit, insofern als bei Verwendung genügend dichter Fritten diese stets verstopften, was durch die von oben nach unten gerichtete Saugwirkung und die damit verbundene

^{†)} H. Lux, "Anorganisch-Chemische Experimentierkunst",
Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1958, S. 66.

Abb. 3 Filtriergerät
V = Vakuum-Anschluss
N = Stickstoff-Anschluss
Fr = Glasfritte G₃

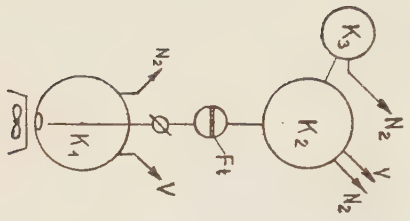


Abb. 1
Öp = Ölpumpe
CuT = Kupferturm
Tr = Trockentürme
SF = Schutzfalle
M = Manometer
VL = Vakuum-Leitung
NL = Stickstoff-Leitung
SH = Schiffsche Hähne
AV = Anschlusstutzen für Vakuum
AN = Anschlusstutzen für Stickstoff

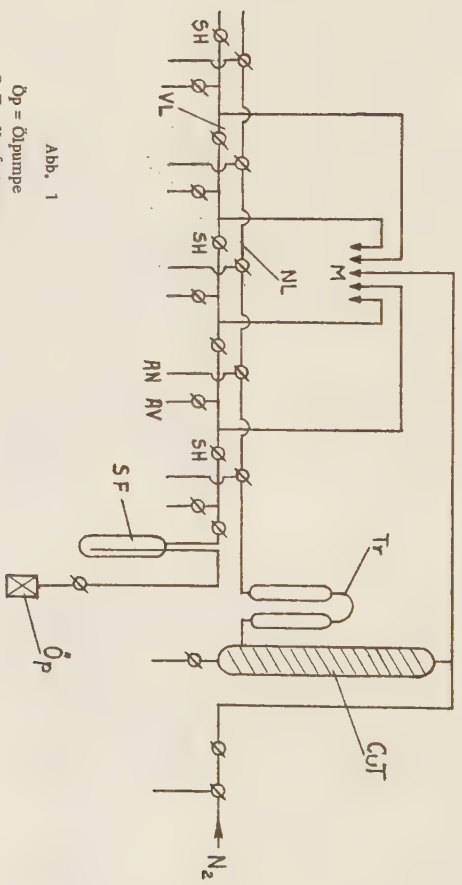
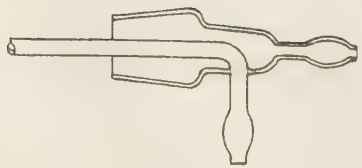


Abb. 2 Anschlusstück



schnelle Ablagerung der äusserst feinkörnigen Festkörper bedingt ist. Um diese Quelle steten Ärgernisses auszuschalten, wurde das in der Skizze (Abb. 3) gezeigte Gerät mit Erfolg eingesetzt.

Mit diesem wird die zu filtrierende Lösung aus dem Reaktionskolben (K_1) über eine Glasfritte G3 (Ft) durch ein möglichst enges Rohr in einen oberhalb der Fritte befindlichen Kolben (K_2) eingesaugt. Durch die von unten nach oben gerichtete Saugwirkung entsteht eine an der Fritte hängende Flüssigkeitssäule, die ein Verstopfen derselben ausschliesst.

Der am Filtriergerät seitlich angebrachte Tubus erlaubt das Ansetzen eines Kolbens (K_3), in den, durch Neigen des Gerätes, die filtrierte Lösung zur weiteren Verarbeitung umgefüllt werden kann. Die mit N_2 und V gekennzeichneten Anschlüsse sind über die Anschlusshähne AN und AV an die Stickstoffleitung NL bzw. an die Vakuumleitung VL angeschlossen.

2. Ausgangsstoffe

a. Darstellung von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-chlorid Cp_2TiCl_2

Nach G. Wilkinson und J. M. Birmingham ⁶⁾ entsteht Cp_2TiCl_2 gemäss



wenn man Cyclopentadienyl-natrium auf Titanetetrachlorid in Tetrahydrofuran einwirken lässt.

Apparatur: Ein 1 Ltr.-Dreihalskolben wurde mit Rückflusskühler, Rührwerk (mit Hg-Verschluss) und Tropftrichter ausgerüstet. Der Kühler trug ein Calciumchloridrohr. Zum Kühlen wurde ein Eisbad bereit gehalten. Geheizt wurde mit einer Pilzhaube. Die Isolierung der Verbindung wurde in einem Soxhlet-Apparat vorgenommen. Zur Bereitung von Monocyclopentadien wurde ein 250 ml-Kolben, eine Fraktionierkolonne und ein absteigender Kühler benötigt.

Durchführung: Zur Bereitung von Monocyclopentadien wurden 100 g des käuflichen Dicyclopentadien und etwa 3 g Eisenpulver in einen 250 ml fassenden Kolben gefüllt und das durch Cracking daraus entstehende Monomere über eine Kolonne abdestilliert.

Badtemperatur: $190^\circ C$,

Dampftemperatur: $40^\circ C$ ($K_p = 41^\circ C$, 760 Torr) ^{†)}

In $1\frac{1}{2}$ Stunden destillierten 52 g Monocyclopentadien in die gekühlte Vorlage.

^{†)} Beilstein Bd. 5, 112 (Hauptwerk).

Zur Bereitung von Cyclopentadienyl-natrium wurden 14 g (0.6 Mol) von Kru-
sten befreites Natrium in einem Kölbchen mit 60 ml trockenem Toluol ⁺) auf
einem Sandbad erhitzt. Nachdem das Natrium geschmolzen war, wurde der Kol-
ben verschlossen und während des Abkühlens kräftig geschüttelt. Die so erhaltene
Na-Suspension wurde durch Waschen mit THF von Toluol befreit und in einen
1 Ltr.-Dreihalskolben mit 250 ml gereinigtem THF ⁺⁺) eingefüllt. Nachdem die
Apparatur gut mit Stickstoff durchgespült war, wurden 40 g (0.6 Mol) des, wie
oben beschrieben, frisch destillierten Cyclopentadiens langsam aus einem Tropf-
trichter zugetropft, die Temperatur wurde durch Kühlen mit Eis zwischen 10°C
und 15°C gehalten. Das Ende der Reaktion war am Aussetzen der Wasserstoffent-
wicklung zu erkennen. Die entstandene, rosa gefärbte Lösung wurde gut verschlos-
sen für die nächste Stufe aufbewahrt.

Zur Umsetzung des Cyclopentadienyl-natriums mit Titantrichlorid wurden
42.8 g (0.235 Mol) TiCl_4 in einem Dreihalskolben in 300 ml absolutem THF
gelöst. Unter Stickstoffspülung wurde die Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ langsam zugetropft.
Ein Eisbad hielt die Temperatur unter 5°C. Nach ca. 3 Stunden war die Reaktion
beendet. Das Molverhältnis $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na} : \text{TiCl}_4$ betrug 0.2 : 0,075 Mol (theoretisch
2 : 1).

Die Isolierung der Substanz wurde in einem Soxhlet-Apparat vorgenommen.
Darin wurde das i.V. vom THF befreite Reaktionsgemisch mit Chloroform ex-
trahiert. Aus der dabei entstandenen roten Lösung kristallisierte beim Einengen
und Abkühlen das Produkt in hellroten Kristallen. Es wurde zur Reinigung aus
Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 46 g Cp_2TiCl_2 (= 76%).

Weil das Cp_2TiCl_2 auch Ausgangssubstanz für die anderen Halogenverbin-
dungen war, wurde eine Gesamtanalyse angefertigt, um den Reinheitsgrad des
nach dem geschilderten Verfahren gewonnenen Produktes zu prüfen.

Die C-H-Bestimmung, sowie die Cl-Bestimmung wurden von A. Bernhard ⁺⁺⁺)
ausgeführt, Titan wurde selbst bestimmt ⁺⁺⁺⁺).

⁺) Reinigung von Toluol S. 41

⁺⁺) Reinigung von Tetrahydrofuran S. 41

⁺⁺⁺) A. Bernhard, Mikroanalytisches Laboratorium im Max Planck-
Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1.

⁺⁺⁺⁺) Beschreibung der Titanbestimmung S. 41

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.380 \text{ mg} \\ 7.81 \text{ mg CO}_2 &= \underline{48.66\% \text{ C}} \\ 1.64 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{4.19\% \text{ H}} \end{aligned}$$

Cl-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 22.20 \text{ mg} \\ 8.99 \text{ ml Verbrauch } 0.02\text{n AgNO}_3 &= \underline{28.72\% \text{ Cl}} \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 197.1 \text{ mg} \\ 63.5 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{19.31\% \text{ Ti}} \end{aligned}$$

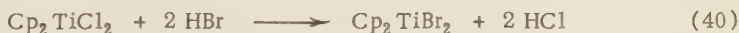
Vergleich:

	C	H	Ti	Cl
% ber.	48.23	4.05	19.24	28.48
% gef.	48.66	4.19	19.31	28.72

Der Schmelzpunkt von Cp_2TiCl_2 wurde mit dem Kofler'schen Schmelzpunktapparat zu 289°C bestimmt.

b. Darstellung von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-bromid Cp_2TiBr_2

Nach G. Wilkinson und J. M. Birmingham ⁶⁾ entsteht aus Cp_2TiCl_2 durch doppelte Umsetzung mit Bromwasserstoff gemäss



das Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-bromid.

Apparatur: Ein Kolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr, ein Gasentwickler zur Darstellung von HBr und eine Pilz-Heizhaube.

Durchführung: Etwa 10 g Cp_2TiCl_2 wurden in einem Rundkolben in 400 ml Chloroform gelöst, zum Sieden erwärmt und in die siedende Lösung 2 Stunden lang ein langsamer Strom von HBr eingeleitet.

Der benötigte Bromwasserstoff wurde aus Tetralin und Brom gemäss



gewonnen ^{†)}.

†) G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie, Ferdinand Enke-Verlag Stuttgart 1954, S. 219.

Nach dem Abziehen des Chloroforms im Vakuum blieben 15 g dunkelrote Kristalle von Cp_2TiBr_2 (= 58%).

Zur Prüfung auf Reinheit wurden die Werte für den Titan- und Bromgehalt ermittelt.

Analyse:

Titanbestimmung:

$$E = 189.7 \text{ mg}$$

$$45.1 \text{ mg TiO}_2 = \underline{14.25\% \text{ Ti}} \text{ (ber. } 14.18\%).$$

Brombestimmung:

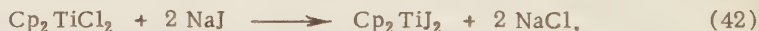
$$E = 157.8 \text{ mg}$$

$$9.30 \text{ ml } 0.1n \text{ AgNO}_3 = \underline{47.10\% \text{ Br}} \text{ (ber. } 47.30\%).$$

Der Schmelzpunkt von Cp_2TiBr_2 wurde mit dem Kofler'schen Schmelzpunktsapparat zu 314°C bestimmt.

c. Darstellung von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-jodid Cp_2TiJ_2

Auch die Darstellung des Jodids wird schon von G. Wilkinson und J. M. Birmingham⁶⁾ beschrieben. Diese Verbindung bildet sich durch doppelte Umsetzung gemäss



wenn man die stöchiometrische Menge Natriumjodid auf Cp_2TiCl_2 in trockenem Aceton⁺⁾ einwirken lässt.

Apparatur: Ein Rundkolben mit Rückflusskühler, eine Heizhaube

Durchführung: 2.5 g (10 mMol) Cp_2TiCl_2 wurden in 150 ml trockenem Aceton gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 3.0 g (20 mMol) NaJ p.A. in 50 ml Aceton gegeben und das Reaktionsgemisch etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen weissen Salz (NaCl) abfiltriert, das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der entstandene Rückstand mit Chloroform extrahiert. Nachdem die dabei erhaltene Lösung wieder vom Lösungsmittel befreit war, wurde der Rückstand in Toluol aufgenommen. Aus dieser Lösung entstanden beim Einengen und Erkalten 3.1 g purpurrote, fast schwarze Kristalle (= 70%).

Zur Prüfung auf Reinheit wurden die Werte für den Titan- und Jodgehalt ermittelt.

+) Reinigung von Aceton S. 41

Analyse:

Titanbestimmung:

$$E = 312.3 \text{ mg}$$

$$57.8 \text{ mg TiO}_2 = \underline{11.17\% \text{ Ti}} \text{ (ber. } 11.09\%)$$

Jodbestimmung:

$$E = 203.8 \text{ mg}$$

$$219.3 \text{ mg AgJ} = \underline{58.16\% \text{ J}} \text{ (ber. } 58.77\%)$$

Der Schmelzpunkt von Cp_2TiJ_2 wurde mit dem Kofler'schen Schmelzpunkt-apparat zu 320°C bestimmt.

d. Darstellung von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-fluorid Cp_2TiF_2

G. Wilkinson und J. M. Birmingham ⁶⁾ stellten die Fluorverbindung durch Umsetzung des Chlorides mit heisser 12n Flusssäure her. Nach eigenen Erfahrungen in der Diplomarbeit (1958), S. 8 und S. 37 werden die bei dieser Darstellungsweise auftretenden Schwierigkeiten umgangen und ausserdem die Ausbeuten an der Fluorverbindung auf nahezu 100% gesteigert, wenn man Cp_2TiCl_2 mit Silberfluorid gemäss



umsetzt. Dabei ist es nicht nötig, Silberfluorid in Substanz einzusetzen, sondern es genügt vollkommen, wenn man eine äquivalente Menge Silberoxyd oder Silbercarbonat in der entsprechenden Menge verdünnter Flusssäure löst und diese Lösung bei der Reaktion einsetzt.

Apparatur: Ein Schütteltrichter.

Durchführung: 9.96 g (40 mMol) Cp_2TiCl_2 wurden in 1000 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 9.27 g (40 mMol) Ag_2O in 70 ml 3proz. Flusssäure in einem Schütteltrichter geschüttelt, bis die erst rote Chloroformlösung gelb gefärbt war. Die Chloroformschicht wurde danach von der wässrigen Phase und vom ausgefallenen Silberchlorid abgetrennt. Die wässrige Schicht wurde mit kleinen Portionen Chloroform ausgeschüttelt, bis sie farblos war, und diese Extrakte wurden zusammen mit der Hauptmenge i.V. vom Lösungsmittel befreit. Dabei entstanden 8 g zitronengelbe, nadelförmige Kristalle ($\approx 93\%$).

Zur Prüfung auf Reinheit wurden die Werte für den Titan- und Fluorgehalt ermittelt.

Analyse:

Titanbestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 203.3 \text{ mg} \\ 73.8 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{21.76\% \text{ Ti}} \text{ (ber. } 22.17\% \text{)} - \end{aligned}$$

Fluorbestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 331.4 \text{ mg} \\ 83.8 \text{ mg CaF}_2 &= \underline{17.62\% \text{ F}} \text{ (ber. } 17.59\% \text{)}. \end{aligned}$$

Fluor wurde hier, nach Aufschluss der Substanz in der Wurtzschmittbombe, mit Ca^{++} aus essigsaurer Lösung als CaF_2 gefällt und nach gelindem Glühen als solches ausgewogen.

Ein Schmelzpunkt wurde nicht bestimmt; Cp_2TiF_2 sublimiert bei 200°C unter Normaldruck.

e. Darstellung von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-rhodanid $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$

Diese erstmals in der Diplomarbeit (1958) beschriebene Verbindung entsteht bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit Kaliumrhodanid in Methanol gemäss



Apparatur: Es werden nur einige Bechergläser benötigt.

Durchführung: 1.5 g (6 mMol) Cp_2TiCl_2 wurden in 350 ml Methanol heiss gelöst und noch heiss zu einer Lösung von 2.5 g (25.8 mMol = Überschuss) KSCN in 30 ml Methanol gegossen. Schon nach wenigen Minuten schieden sich dunkelrote Kristalle ab. Nach 2 Stunden wurde filtriert und der Rückstand mit wenig Methanol und schliesslich mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet. Die Ausbeute betrug 1.3 g $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$ (= 73%).

Zur Prüfung auf Reinheit wurden die Werte für den Titan- und Stickstoffgehalt ermittelt.

Analyse:

Titanbestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 108.7 \text{ mg} \\ 29.6 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{16.33\% \text{ Ti}} \text{ (ber. } 16.28\% \text{)}. \end{aligned}$$

Stickstoffbestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 3.574 \text{ mg} \\ 0.310 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ } 22^\circ\text{C } 760 \text{ Torr} &= \underline{9.40\% \text{ N}} \text{ (ber. } 9.52\% \text{)}. \end{aligned}$$

Titan wurde hier durch direktes Verbrennen der Substanz zu TiO_2 im Platintiegel bestimmt. Stickstoff wurde durch Verbrennungsanalyse nach Dumas bestimmt. Diese Analyse wurde vom Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für org. Chemie der Universität München ausgeführt.

Der Schmelzpunkt von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$ wurde mit dem Kofler'schen Schmelzpunktapparat zu 310°C (Zersetzung) ermittelt.

3. Hydrierungsmittel

a. Darstellung von Alkali- und Erdalkalihydrid-Suspensionen

Für die Versuche zur Einführung von Hydridwasserstoff in Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen wurden unter anderem die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle benutzt. Es wurden die handelsüblichen Substanzen verwendet, die in hasel- bis walnussgrossen Stücken geliefert werden.

Durch Mahlen in einer Kugelmühle unter trockenem Äther und trockenem Tetrahydrofuran wurden Suspensionen dieser Hydride hergestellt. Bei einer Mahldauer von etwa 40 Stunden entstanden dabei stabile Suspensionen, die sich, nach kräftigem Aufschütteln vor Gebrauch, wie echte Lösungen pipettieren und genau abmessen liessen.

Der Gehalt einer solchen Suspension wurde durch Hydrolysieren und Titration des nach



entstandenen Alkalihydroxyds bestimmt. Dabei entsprechen 1 ml $0,1\text{N HCl}$ = $0,1 \text{ mMol LiH}$ (oder $0,1 \text{ mMol NaH}$ oder $0,05 \text{ mMol CaH}_2$).

- α). Es wurden LiH /Äther-Suspensionen und LiH /THF-Suspensionen hergestellt.
- β). Es wurden NaH /Äther-Suspensionen und NaH /THF-Suspensionen hergestellt.
- γ). Es wurden CaH_2 /Äther-Suspensionen und CaH_2 /THF-Suspensionen hergestellt.

Neben diesen Hydridsuspensionen wurden Lösungen der komplexen Hydride LiAlH_4 und LiBH_4 angewendet.

b. Lithiumaluminiumhydrid

LiAlH_4 wurde nach H. I. Schlesinger¹⁷⁾ und nach Erfahrungen des Institutes dargestellt. Es bildet sich gemäss

¹⁷⁾ H. I. Schlesinger et al., J. Am. Soc., 69, 1199 (1947).



wenn man eine Lösung von wasserfreiem AlCl_3 auf eine LiH /Äther-Suspension einwirken lässt.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Hydrolyse der klaren, festkörperfreien Lösung und Titration des nach



gebildeten Lithiumhydroxyds mit 0.1n HCl . 1 ml 0.1n HCl entspricht 0.1 mmol LiAlH_4 .

c. Lithiumborhydrid

LiBH_4 wurde nach H.I. Schlesinger¹⁸⁾ und J.R. Elliot¹⁹⁾, sowie nach Erfahrungen des Institutes dargestellt.

Gemäss



wird Diboran $(\text{BH}_3)_2$ gebildet, welches mit weiterem Lithiumhydrid nach



unter Bildung des ätherlöslichen Doppelhydrids LiBH_4 reagiert.

Die Gehaltbestimmung erfolgte durch Hydrolysieren der klaren Ätherlösung und Titration des nach



gebildeten Lithiumhydroxyds mit 0.1n HCl . 1 ml 0.1n HCl entspricht 0.1 mmol LiBH_4 .

4. Lösungsmittel

Wie bereits erwähnt, erfordert das Arbeiten mit Hydriden den peinlichen Ausschluss von Feuchtigkeit. Die im Handel erhältlichen Lösungsmittel sind jedoch stets mehr oder weniger feucht oder zum Teil auch mit Fremdstoffen verunreinigt, die das Gelingen einer Reaktion von vornherein in Frage stellen können.

¹⁸⁾ H.I. Schlesinger et al., J.Am.Soc., 75, 185 (1953).

¹⁹⁾ J.R. Elliot, G.F. Roedel, J.Am.Soc., 74, 5047 (1952).

Es ist aus diesem Grund erforderlich, die zu verwendenden Lösungsmittel zu reinigen und zu trocknen.

a. Diäthyläther wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet, anschliessend über Natrium am Rückfluss gekocht, davon abdestilliert und über feingemahlenem Lithiumhydrid aufbewahrt. Zum Gebrauch wurde die jeweils benötigte Menge direkt in das Reaktionsgefäss abdestilliert.

b. Tetrahydrofuran (THF) wurde nach einer von H. Böhme und W. Schürhoff ⁺⁾ angegebenen Methode von Oxydationsprodukten befreit und entwässert:

1 Ltr. des handelsüblichen THF wurde mit 100 ml 1n Salzsäure versetzt, mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und dabei ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Dann wurde festes NaOH zugegeben und 24 Stunden stehen gelassen. Danach wurde das THF abdestilliert und mit 10 g LiH 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wiederum abdestilliert und über Natriumdraht aufbewahrt.

Auch die folgende Reinigungsmethode hat sich gut bewährt: 2 Ltr. THF wurden mit etwa 150 g FeSO_4 und 150 g KOH einen Tag lang unter Rückfluss erhitzt und dann abdestilliert. Das Destillat wurde dann mit Natriumschnitzen vorgetrocknet, danach einen Tag lang über frischem Natriumdraht am Rückfluss gekocht und schliesslich in einen Kolben mit 20 g feingemahlenem LiH überdestilliert. Zum Gebrauch wurde dann die jeweils benötigte Menge direkt in das Reaktionsgefäss abdestilliert.

c. Benzol und Toluol wurden zur Zerstörung etwa vorhandener Schwefelverbindungen einen Tag lang mit wasserfreiem AlCl_3 unter Rückfluss gekocht, davon abdestilliert und dann einen Tag lang über Natriumdraht am Rückfluss erhitzt und davon in einen Kolben mit LiH überdestilliert. Zum Gebrauch wurde die benötigte Menge in das Reaktionsgefäss abdestilliert.

d. Aceton wurde mit geglühter Pottasche (20 g pro Liter) und einer Spatelspitze Kaliumpermanganat (zur Oxydation von Aldehyden) 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschliessend von frischer Pottasche in die Vorratsflasche abdestilliert.

e. Chloroform wurde 6 Stunden lang über Phosphorpentoxyd am Rückfluss gekocht und danach von frischem Trockenmittel in die Vorratsflasche abdestilliert.

5. Analytische Verfahren

a. Titanbestimmung

Die zu untersuchenden Proben wurden mit konzentrierter HCl/HNO_3 gekocht und aus der entstandenen Lösung Ti^{4+} mit NH_3 als $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ gefällt, umgefällt

⁺⁾ H. Böhme und W. Schürhoff, Ber., 84, 41 (1951).

und nach Glühen bei etwa 1000°C bis zur Gewichtskonstanz als TiO_2 ausgewogen. In einigen Fällen zeitigte auch das direkte Veraschen der Substanz im Platintiegel und Glühen gute Titanwerte.

b. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach der Methode der Halbmikroverbrennungsanalyse durch Absorption des entstehenden CO_2 und H_2O im Natronasbest- bzw. Calciumchloridrohr bestimmt. Die Analysen wurden von folgenden Laboratorien durchgeführt:

- A. Bernhard, Mikroanalytisches Laboratorium im
Max-Planck-Institut für Kohleforschung,
Mühlheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
- Dr. Ing. A. Schoeller, Mikroanalytisches Laboratorium
Mikro-Forschungsstelle,
Kronach/Ofr., Bambergerstr. 20
- H. Schulz, Mikroanalytisches Laboratorium,
Institut für organische Chemie der Universität
München, Karlstrasse 23.

c. Stickstoffbestimmung

Stickstoff wurde durch Verbrenungsanalyse nach Dumas bestimmt. Die Analysen wurden von A. Bernhard und H. Schulz ausgeführt.

d. Halogenbestimmung

Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz in der Wurtzschmidt-Bombe aufgeschlossen.

Fluor wurde dann aus essigsaurer Lösung als CaF_2 gefällt und als solches bestimmt,

Chlor wurde nach Mohr bestimmt,

Brom und Jod wurden titrimetrisch mit 0.1n AgNO_3 und Adsorptionsindikatoren bestimmt.

Für Jod wurden auch gute Resultate durch gravimetrische Bestimmung als AgJ erzielt.

Die Analysen wurden zum Teil von A. Bernhard, zum Teil selbst ausgeführt.

e. Schwefelbestimmung

Bei den eigenen Schwefelbestimmungen wurde die Substanz in der Wurtzschmidt-Bombe aufgeschlossen und das gebildete Sulfat als BaSO_4 bestimmt.

A. Bernhard bestimmte Schwefel in den eingesandten Proben jodometrisch nach Aufschluss mit Kalium.

II. Umsetzungen

1. Versuche zur Darstellung von Cp_2TiH_2 mit Hilfe von Alkali- und Erdalkalihydriden

a. Beschreibung der Versuchsanordnung

Ein Dreihalskolben mit Mikrorückflusskühler und Stab-Rührmagnet trug auf dem mittleren Hals das in Kapitel I/1c beschriebene Filtriergerät, welches über den am seitlichen Tubus aufgesetzten Kolben mit der unter II/1a beschriebenen Vakuumapparatur und Stickstoffanlage verbunden war. Der Reaktionskolben selbst stand über den Rückflusskühler mit der Vakuum- und Stickstoffanlage in Verbindung. Durch den dritten, noch unbesetzten Hals wurden die Reagenzien im Stickstoffgegenstrom in den Kolben gegeben, der zuvor durch wechselweises Evakuieren und Spülen mit Stickstoff restlos von Luft befreit war. Es wurde elektrisch geheizt und magnetisch gerührt.

Wenn nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch durch Filtration getrennt und das Filtrat durch Neigen des Filtriergerätes in den seitlich angebrachten Kolben überführt war, wurde dieser, wiederum im Stickstoffgegenstrom, abgenommen und an ein anderes Segment der Vakuumleitung zur Vakuumdestillation angeschlossen. Die nach der Destillation verbliebenen Trockensubstanzen wurden entweder in Schlenkgefäße abgefüllt oder, wenn sich herausstellte, dass sie unempfindlich gegen Luftsauerstoff waren, wurden die weiteren Untersuchungen ohne Stickstoffschutzgas durchgeführt.

Nach dieser Versuchsanordnung wurden die Versuche Nr. 1-15 durchgeführt. Bei deren Einzelbeschreibung werden nur noch Art und Menge der eingesetzten Substanzen und die Ergebnisse angegeben.

b. Einzelbeschreibung der Versuche

α). Reaktionen mit LiH in Äther

Versuch 1: 2 mMol Cp_2TiCl_2 (498 mg) wurden in 150 ml abs. Äther gelöst und mit 40 mMol LiH (= 31,2 ml einer 1,28molaren LiH/Äther-Suspension) bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch wie beschrieben aufgearbeitet und dabei eine rote, kristalline Substanz isoliert, die gegen Luftsauerstoff unempfindlich war und deren Kristalle in Form und Farbe der Ausgangssubstanz ähnelten. Ein Mischschmelzpunkt bewies, dass es sich um unverändertes Cp_2TiCl_2 handelte (Fp. 289°C).

Ergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert mit LiH in Äther bei Raumtemperatur nicht.

Versuch 2: Versuch 1 wurde in siedendem Äther wiederholt.

Ergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert mit LiH auch bei der Siedetemperatur des Äthers (34.6°C) nicht.

Versuch 3: 2 mMol Cp_2TiBr_2 (676 mg) wurden in 150 ml abs. Äther gelöst und mit 40 mMol LiH (31.2 ml einer 1.28molaren LiH/Äther-Suspension) bei der Siedetemperatur des Äthers 24 Stunden gerührt. Ein Mischschmelzpunkt der aus dem Reaktionsgemisch isolierten roten Kristalle mit Cp_2TiBr_2 (Fp. 314°C) zeigte an, dass es sich um unverändertes Ausgangsprodukt handelte.

Ergebnis: Cp_2TiBr_2 reagiert mit LiH in Äther bei der Siedetemperatur des Äthers (34.6°C) nicht.

Versuch 4: 2 mMol Cp_2TiJ_2 (864 mg) wurden in 150 ml abs. Äther gelöst und mit 40 mMol LiH (= 31.2 ml einer 1.28molaren LiH/Äther-Suspension) bei der Siedetemperatur des Äthers 24 Stunden gerührt. Ein Mischschmelzpunkt des aus dem Reaktionsgemisch isolierten Produktes mit Cp_2TiJ_2 (320°C) zeigte, dass es sich um unverändertes Ausgangsmaterial handelte.

Ergebnis: Cp_2TiJ_2 reagiert mit LiH in Äther bei der Siedetemperatur des Äthers nicht.

β). Reaktionen mit LiH in THF

Versuch 5: 2 mMol Cp_2TiCl_2 (498 mg) und 40 mMol LiH (= 29.4 ml einer 1.36molaren LiH/THF-Suspension) wurden in 100 ml abs. THF 24 Stunden zum Sieden erhitzt und gerührt. Die aus dem Reaktionsgemisch isolierten Kristalle ergaben mit Cp_2TiCl_2 einen Mischschmelzpunkt von 289°C . Es handelte sich um unverändertes Ausgangsprodukt.

Ergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert mit LiH in THF bei der Siedetemperatur des THF (65.4°C) nicht.

Versuch 6: 2 mMol Cp_2TiBr_2 (676 mg) und 40 mMol LiH (= 29.4 ml einer 1.36molaren LiH/THF-Suspension) wurden in 100 ml abs. THF 24 Stunden zum Sieden erhitzt und gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden anschliessend Kristalle isoliert, die mit Cp_2TiBr_2 einen Mischschmelzpunkt von 314°C ergaben. Es handelte sich also um unverändertes Ausgangsprodukt.

Ergebnis: Cp_2TiBr_2 reagiert mit LiH in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

Versuch 7: 2 mmol Cp_2TiJ_2 (864 mg) und 40 mmol LiH (= 29.4 ml einer 1.36molaren LiH/THF-Suspension) wurden in 100 ml abs. THF 24 Stunden zum Sieden erhitzt und gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden Kristalle isoliert, die mit Cp_2TiJ_2 einen Mischschmelzpunkt von 320°C ergaben. Es handelte sich auch hier wieder um unverändertes Ausgangsprodukt.

Ergebnis: Cp_2TiJ_2 reagiert mit LiH in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

γ). Reaktionen mit NaH in THF

Versuch 8 : 2 mmol Cp_2TiCl_2 (498 mg) wurden mit 40 mmol NaH (= 35.4 ml einer 1.13molaren NaH/THF-Suspension) in 100 ml abs. THF zum Sieden erhitzt und 24 Stunden gerührt. Die nach Versuchsende aus dem Reaktionsgemisch isolierten Kristalle ergaben mit Cp_2TiCl_2 einen Mischschmelzpunkt von 289°C und erwiesen sich damit als unverändertes Ausgangsprodukt.

Ergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert mit NaH in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

Versuch 9 : 2 mmol Cp_2TiBr_2 (676 mg) wurden mit 40 mmol NaH (= 35.4 ml einer 1.13molaren NaH/THF-Suspension) in 100 ml abs. THF während 24 Stunden zum Sieden erhitzt und gerührt. Nach Versuchsende wurden aus dem Reaktionsgemisch Kristalle isoliert, deren Mischschmelzpunkt mit Cp_2TiBr_2 bei 314°C lag. Es handelte sich bei dieser Substanz wieder um das unveränderte Ausgangsprodukt.

Ergebnis: Cp_2TiBr_2 reagiert mit NaH in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

Versuch 10: 2 mmol Cp_2TiJ_2 (864 mg) wurden mit 40 mmol NaH (= 35.4 ml einer 1.13molaren NaH/THF-Suspension) in 100 ml abs. THF 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt und gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten anschliessend Kristalle isoliert werden, die mit Cp_2TiJ_2 einen Mischschmelzpunkt von 320°C ergaben. Es handelte sich um unverändertes Ausgangsprodukt.

Ergebnis: Cp_2TiJ_2 reagiert mit NaH in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

δ). Reaktionen mit CaH_2 in THF

Versuch 11: 2 mmol Cp_2TiCl_2 (498 mg) und 20 mmol CaH_2 (= 13.8 ml einer 1.45molaren CaH_2 /THF-Suspension) wurden in 100 ml abs. THF während 24 Stunden zum Sieden erhitzt und dabei gerührt. Danach wurden aus dem Reaktionsgemisch Kristalle isoliert, die mit Cp_2TiCl_2 einen Mischschmelzpunkt von 289°C ergaben und sich dadurch als unverändertes Ausgangsprodukt erwiesen.

Ergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert auch mit CaH_2 in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

Versuch 12: 2 mMol Cp_2TiBr_2 (676 mg) und 20 mMol CaH_2 (= 13,8 ml einer 1,45 molaren CaH_2 / THF-Suspension) wurden in 100 ml abs. THF während 24 Stunden zum Sieden erhitzt und gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden anschliessend Kristalle isoliert, die mit Cp_2TiBr_2 einen Mischschmelzpunkt von 314°C ergaben und sich damit als unverändertes Ausgangsprodukt erwiesen.

Ergebnis: Cp_2TiBr_2 reagiert mit CaH_2 in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

Versuch 13: 2 mMol Cp_2TiI_2 (864 mg) und 20 mMol CaH_2 (= 13,8 ml einer 14,5molaren CaH_2 / THF-Suspension) wurden in 100 ml abs. THF während 24 Stunden zum Sieden erhitzt und gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden anschliessend Kristalle isoliert, die sich durch ihren Mischschmelzpunkt mit Cp_2TiI_2 (320°C) als unverändertes Ausgangsprodukt erwiesen.

Ergebnis: Cp_2TiI_2 reagiert mit CaH_2 in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

Versuch 14: 2 mMol Cp_2TiF_2 (432 mg) und 20 mMol CaH_2 (= 13,8 ml einer 1,45molaren CaH_2 / THF-Suspension) wurden in 100 ml abs. THF 24 Stunden zum Sieden erhitzt und gerührt. Danach wurden aus dem Reaktionsgemisch Kristalle isoliert, die, wie das Ausgangsprodukt, bei 200°C unter Normaldruck sublimierten.

Ergebnis: Cp_2TiF_2 reagiert mit CaH_2 in THF bei der Siedetemperatur des THF nicht.

ε). Die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 in Aceton

Versuch 15: 2 mMol Cp_2TiCl_2 (496 mg) wurden mit 20 mMol CaH_2 (= 11,0 ml einer 1,84molaren CaH_2 / Äther-Suspension) in 50 ml abs. Aceton bei Raumtemperatur gerührt. Etwa 5 Minuten nach Reaktionsbeginn geriet die Lösung in's Sieden, ausserdem wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach einigen weiteren Minuten schlug die tiefrote Farbe der Lösung in ein helles Orange um, das Sieden liess nach und die Reaktion kam zum Stillstand. Das Reaktionsgemisch wurde wie üblich filtriert und das Lösungsmittel i.V. abgezogen. Dabei entstanden orangefarbene Kristalle, die gegen Lufteinwirkung unempfindlich waren und sich in ihrer Kristallform, bei der Betrachtung unter dem Mikroskop, deutlich vom Ausgangsprodukt Cp_2TiCl_2 unterschieden. Lösungen der Kristalle in THF und Aceton zeigten bei Zusatz von Wasser keinerlei Reaktion.

Etwas Substanz wurde aus Chloroform umkristallisiert und i.V. getrocknet. Mit dem Kofler'schen Schmelzpunktapparat wurde der Schmelzpunkt der Kristalle zu 232° bis 235°C bestimmt. Der Schmelzpunkt der Ausgangssubstanz ist 289°C.

Ergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert mit CaH_2 in trockenem Aceton. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei zum Sieden (K_p . Aceton = 56.1°C) und entwickelt ein Gas. Als Reaktionsprodukt erscheint eine Substanz, die sich in Farbe, Kristallform und im Schmelzpunkt deutlich von Cp_2TiCl_2 unterscheidet.

2. Reaktionen von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen mit Calciumhydrid in Aceton

Versuch 16: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 in Aceton

Es wurde der Versuch 15 wiederholt und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes aufgeklärt.

Apparatur: Das im Versuch 15 entstandene Reaktionsprodukt erwies sich als unempfindlich gegen Luftsauerstoff, es wurde aus diesem Grunde bei der Wiederholung des Versuches auf den Anschluss an die Vakuumapparatur verzichtet und lediglich ein langsamer Stickstoffstrom während des Versuches in das Reaktionsgefäß geleitet. Die CaH_2 -Suspension wurde aus einem Tropftrichter langsam zugetropft, nicht wie bei Versuch 15 von vornherein zugegeben.

Durchführung: 2.5 g Cp_2TiCl_2 (10.05 mMol) wurden in 60 ml abs. Aceton gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurden 30 mMol CaH_2 in Form von 16.5 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension getropft. Die Reaktion lief unter den gleichen Erscheinungen ab, wie sie schon in Versuch 15 beobachtet wurden, nur entstand diesmal, wohl infolge der höheren Konzentration an Cp_2TiCl_2 , schon während des Versuches ein dichter Niederschlag der orangefarbenen Kristalle. Nach dem Filtrieren (ohne Luftausschluss) wurden die mit überschüssigem CaH_2 verunreinigten Kristalle in einem Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahiert. Dabei konnten 1.9 g (= 86 %) Reinsubstanz gewonnen werden.

Analyse: Die Gesamtanalyse wurde von A. Bernhard ⁺) ausgeführt. Titan wurde selbst bestimmt und mit dem aus dem Rückstand (TiO_2) bei der Verbrennungsanalyse zu errechnenden Titanwert verglichen.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.514 \text{ mg} \\ 8.90 \text{ mg CO}_2 &= \underline{53.81\% \text{ C}} \\ 1.95 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{4.83\% \text{ H}} \end{aligned}$$

⁺) Anschrift von A. Bernhard S. 42.

Cl-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 20.42 \text{ mg} \\ 4.67 \text{ ml } 0.02n \text{ AgNO}_3 &= \underline{16.22\% \text{ Cl}} \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.514 \text{ mg} \\ 1.611 \text{ mg Rückst. (TiO}_2) &= \underline{21.40\% \text{ Ti}} \\ E &= 176.6 \text{ mg} \\ 63.2 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{21.45\% \text{ Ti}} \text{ (eigene Bestimmung +)).} \end{aligned}$$

Auswertung der Analyse:

Die Summe der gefundenen Prozentwerte beträgt 96.26%. Da in der Verbindung keine anderen Elemente als C, H, Ti und Cl nachgewiesen werden konnten, wurde die Differenz gegenüber 100% (= 3.74%) für das Element Sauerstoff angenommen.

Durch Rechnung ergibt sich aus den gefundenen Werten das Verhältnis für die in der Verbindung enthaltenen Elemente:

C	53.81 : 12.01	= 4.48			= 19.5
H	4.83 : 1.008	= 4.56			= 19.8
Ti	21.40 : 47.90	= 0.48	x $\frac{1}{0.23}$		= 2.1
Cl	16.22 : 35.46	= 0.46			= 2.0
O	3.74 : 16.00	= 0.23			= 1.0.

Danach enthält die Verbindung pro Sauerstoffatom 2 Chloratome, 2,1 Titanatome, 19.8 Wasserstoffatome und 19.5 Kohlenstoffatome. Das entspricht also einer Formel



oder sinngemäss abgerundet:

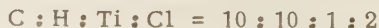


bzw.



oder ein Vielfaches davon.

In der Ausgangsverbindung Cp_2TiCl_2 sind die Elemente

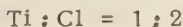


enthalten. In der neuen Verbindung entspricht das Verhältnis

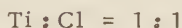
+) Titanbestimmung s. S. 42.



dem in der Ausgangsverbindung. Das Grundgerüst $\text{Cp}_2\text{Ti}^{++}$ ist also bei der Reaktion nicht verändert worden, dagegen ist das Verhältnis



in der Ausgangsverbindung zu



verändert worden. Ein Chloratom ist demnach im Zuge der Reaktion aus dem Molekülverband des Cp_2TiCl_2 abgespalten worden.

Nach diesen Überlegungen würde für die neue Verbindung eine Formel $\text{Cp}_2\text{Ti}^{3+}\text{Cl}$ mit reduziertem Titan resultieren. Gegen diese Annahme spricht jedoch die Beobachtung, dass die neue Verbindung gegen Oxydation (keine Reaktion mit Luftsauerstoff) unempfindlich ist, also Titan offenbar noch in der 4wertigen Stufe vorliegt. Die vom Chlor freigegebene Valenz am Titan scheint vielmehr von einem anderen Atom besetzt worden zu sein, wofür auch die kleine Differenz von 3.74% in der Analyse spricht, für die das Element Sauerstoff eingesetzt wurde.

Unter Berücksichtigung der Vierwertigkeit des Titans und der Zweiwertigkeit von Sauerstoff ergibt sich als erste, sinnvolle Deutung des Analysenergebnisses für den Faktor $n = 1$ (was durch die Bestimmung des Molekulargewichtes zu beweisen blieb) und damit für die Verbindung eine Summenformel $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$. Für diese Formel errechnet sich ein Molekulargewicht von 443.07 und eine im folgenden mit den gefundenen Analysenwerten verglichene Zusammensetzung:

	C	H	Ti	Cl	O
% ber.	54.21	4.55	21.62	15.97	3.61
% gef.	53.81	4.83	21.40	16.22	3.74
±	-0.40	+0.18	-0.22	+0.25	+0.13

Molekulargewicht: Die Bestimmung des Molekulargewichtes bereitete Schwierigkeiten insofern als die Löslichkeit der neuen Verbindung in allen Solvenzien bedeutend geringer war als die von Cp_2TiCl_2 . Es wurde deshalb zuerst versucht, die Bestimmung nach der Methode von Rast durchzuführen. Die dabei erzielten Ergebnisse streuten jedoch derartig, dass sie für eine konkrete Beurteilung nicht herangezogen werden konnten. Nach der kryoskopischen Methode konnte nicht gearbeitet werden, weil die Löslichkeit der Substanz in kaltem Lösungsmittel weit unter dem für eine exakte Messung nötigen Minimum lag. Nach der ebullioskopischen Methode konnten schliesslich, trotz der kleinen Einwaage, wegen der relativ grossen Konstanten des verwendeten Lösungsmittels Chloroform reproduzierbare Werte erzielt werden.

Bestimmung nach der ebullioskopischen Methode:

Einwaage an Chloroform:	29.66 g
Einwaage an Substanz:	0.1366 g
K_{CHCl_3} :	$3.88 \cdot 10^3$

Die Temperaturwerte für reines Chloroform	3,216
	3,220
	3,218
	3,217
	3,219

Mittelwert = 3,218

Die Temperaturwerte für die Lösung	3,261
	3,259
	3,260
	3,261
	3,259

Mittelwert = 3,260

Aus der Differenz der Mittelwerte	3,260
ergibt sich eine Siedepunktserhöhung	- 3,218

von $\Delta T = 0,042$

Das Molekulargewicht der Substanz errechnet sich daraus zu:

$$M = \frac{3.88 \cdot 10^3 \cdot 0.1366}{29.66 \cdot 0.042} = \underline{425.4}$$

$$M_{\text{ber.}} = \underline{443.07} \quad M_{\text{gef.}} = \underline{425.4}$$

Schmelzpunkt: Mit dem Koflerschen Schmelzpunktgerät wurde der Schmelzpunkt der Verbindung zu $234^{\circ}\text{--}235^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Die Substanz schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung.

IR-Spektrum: Das auf S. 91 gezeigte IR-Spektrum der Substanz zeigt ausser den im Spektrum von Cp_2TiCl_2 (S. 90) auftretenden Banden noch zwei zusätzliche Banden bei 830 cm^{-1} und 754 cm^{-1} . Wie bei der Besprechung der IR-Spektren gezeigt wird, sind diese zwei Banden für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristisch.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 in trockenem Aceton entsteht unter den genannten Versuchsbedingungen ein orangefarbenes, kristallines Produkt,

das sich durch seine Färbung und in seinem Schmelzpunkt vom Ausgangsprodukt unterscheidet. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde für die neue Verbindung die Formel $(Cp_2 TiCl)_2 O$ ermittelt. Es handelt sich demnach um Tetracyclopentadienyl-Dichlor-Dititoxan, ein Derivat des hypothetischen Titoxans $H_3 Ti-O-TiH_3$. Die im Molekül auftretende Ätherbrücke konnte durch ein IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Versuch 17: Umsetzung von $Cp_2 TiBr_2$ mit CaH_2 in Aceton

Durchführung: Es wurden, unter den gleichen Bedingungen wie in Versuch 16 angegeben, 3.4 g $Cp_2 TiBr_2$ (10.09 mmol) in 60 ml abs. Aceton gelöst und mit 30 mmol CaH_2 (= 16.5 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension) zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 2.2 g orangefarbene Kristalle isoliert (= 83%).

Analyse: Die C-, H- und Br-Werte wurden von A. Bernhard ermittelt. Titan wurde selbst bestimmt.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.308 \text{ mg} \\ 7.18 \text{ mg } CO_2 &= \underline{45.48\% \text{ C}} \\ 1.43 \text{ mg } H_2O &= \underline{3.71\% \text{ H}} \end{aligned}$$

Br-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 32.33 \text{ mg} \\ 6.16 \text{ ml } 0.02n \text{ AgNO}_3 &= \underline{30.45\% \text{ Br}} \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 198.1 \text{ mg} \\ 58.3 \text{ mg } TiO_2 &= \underline{17.64\% \text{ Ti}} \end{aligned}$$

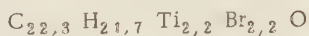
Auswertung der Analyse:

Die Summe der gefundenen Prozentwerte beträgt 97.28%. Da in der Verbindung keine anderen Elemente als C, H, Ti und Br nachgewiesen werden konnten, wurde die Differenz gegenüber 100% (= 2.72%) für das Element Sauerstoff angenommen.

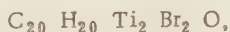
Das Verhältnis der Elemente ergibt sich aus den Analysenwerten:

C	45.48 : 12.01	= 3.79		= 22.3
H	3.71 : 1.008	= 3.68		= 21.7
Ti	17.64 : 47.90	= 0.37	$\times \frac{1}{0.17}$	= 2.2
Br	30.45 : 79.92	= 0.38		= 2.2
O	2.72 : 16.00	= 0.17		= 1.0

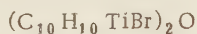
Nach diesem Ergebnis lässt sich die Formel



oder sinngemäss abgerundet



oder



(bzw. ein Vielfaches davon) aufstellen.

Aus den schon in Versuch 16 aufgeführten Gründen wird für den Faktor n der Wert 1 angenommen. Für eine Verbindung der Summenformel $(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$ errechnet sich ein Molekulargewicht von 531.99 und eine im folgenden mit den gefundenen Analysenwerten verglichene Zusammensetzung:

	C	H	Ti	Br	O
% ber.	45.15	3.79	18.01	30.04	3.01
% gef.	45.48	3.71	17.64	30.45	2.72
±	+0.33	-0.08	-0.37	+0.41	-0.29

Molekulargewicht: Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde nach der ebullioskopischen Methode ausgeführt.

Einwaage Chloroform:	29.66 g
Einwaage Substanz:	0.1553 g
K_{CHCl_3} :	$3.88 \cdot 10^3$

Die Temperaturwerte für reines Chloroform	2.265
	2.260
	2.260
	2.264
	2.262
Mittelwert =	2.262

Die Temperaturwerte für die Lösung	2.302
	2.303
	2.302
	2.301
	2.302
Mittelwert =	2.302

Aus der Differenz der beiden Mittelwerte	2.302
ergibt sich eine Siedepunkterhöhung	- 2.262
von ΔT =	<u>0.040</u>

Das Molekulargewicht errechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{3.88 \cdot 10^3 \cdot 0.1553}{29.66 \cdot 0.040} = \underline{507.9}$$

$$M_{\text{ber.}} = \underline{531.99}$$

$$M_{\text{gef.}} = \underline{507.9}$$

Schmelzpunkt: Mit dem Kofler'schen Schmelzpunktgerät wurde der Schmelzpunkt der Verbindung zu 233°-234°C bestimmt. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein.

IR-Spektrum: Im IR-Spektrum treten die für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Linien, bei 835 cm⁻¹ und 759 cm⁻¹, auf, wie sie auch schon bei (Cp₂TiCl)₂O beobachtet wurden.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp₂TiBr₂ mit CaH₂ in trockenem Aceton entsteht unter den genannten Versuchsbedingungen ein orangefarbenes, kristallines Produkt, das sich in seiner Farbe und durch seinen Schmelzpunkt vom Ausgangsprodukt unterscheidet. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde für diese Verbindung die Formel (Cp₂TiBr)₂O ermittelt. Es handelt sich also um das Tetracyclopentadienyl-Dibrom-Dititoxan, die analoge Bromverbindung des nach Versuch 16 dargestellten (Cp₂TiCl)₂O.

Versuch 18: Umsetzung von Cp₂TiJ₂ mit CaH₂ in Aceton

Durchführung: Unter den gleichen, schon in Versuch 16 angegebenen Bedingungen wurden 4.3 g Cp₂TiJ₂ (= 10 mMol) mit 30 mMol CaH₂ (= 16.5 ml einer 1.84molaren CaH₂ / Äther-Suspension) in 60 ml abs. Aceton zur Reaktion gebracht. Beim Abkühlen der Reaktionslösung entstand ein gelber, voluminöser Niederschlag, der sich mit keinem organischen Lösungsmittel mehr in Lösung bringen liess, sich aber in Säuren glatt auflöste. Aus der sauren Lösung fiel mit NH₃ TiO₂ · aq. aus.

Versuchsergebnis: Cp₂TiJ₂ reagiert mit CaH₂ in Aceton nicht wie seine homologen Chlor- und Bromverbindungen zu (Cp₂TiJ)₂O. Der zum grössten Teil aus TiO₂ bestehende Niederschlag deutet an, dass das gesamte Cp₂Ti-Gerüst abgebaut worden ist.

Versuch 19: Umsetzung von Cp_2TiF_2 mit CaH_2 in Aceton

Durchführung: Wie in Versuch 16 beschrieben wurden 2.2 g Cp_2TiF_2 (= 10 mmol) mit 30 mmol CaH_2 in 60 ml abs. Aceton (= 16.5 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension) in 60 ml abs. Aceton zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach Beendigung des Versuches gelbe, nadelförmige Kristalle isoliert, die, wie das Ausgangsprodukt, bei 200°C sublimierten.

V Versuchsergebnis: Cp_2TiF_2 reagiert mit CaH_2 in Aceton nicht wie die homologen Chlor- und Bromverbindungen. Es wird kein $(\text{Cp}_2\text{TiF})_2\text{O}$ gebildet. Das Ausgangsprodukt wurde zum Teil zurückgewonnen.

Versuch 20: Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$ mit CaH_2 in Aceton

Durchführung: Unter den in Versuch 16 angegebenen Bedingungen wurden 2.9 g $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$ [†](10 mmol) mit 30 mmol CaH_2 (= 16.5 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension) in 60 ml abs. Aceton zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch konnten, nach Entfernung des Lösungsmittels, durch Extraktion mit Chloroform 2.0 g orangefarbene Kristalle isoliert werden (= 82%).

Analyse: Die Werte für C, H und N wurden von A. Bernhard ^{††} ermittelt. Die Titan- und Schwefelbestimmung ^{†††} wurde selbst ausgeführt.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} \text{E} &= 4.099 \text{ mg} \\ 8.01 \text{ mg CO}_2 &= \underline{53.33\% \text{ C}} \\ 1.54 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{4.20\% \text{ H}}. \end{aligned}$$

N-Bestimmung:

$$\begin{aligned} \text{E} &= 4.642 \text{ mg} \\ 0.224 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 (26^\circ\text{C} / 758 \text{ Torr}) &= \underline{5.50\% \text{ N}}. \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} \text{E} &= 163.0 \text{ mg} \\ 52.0 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{19.17\% \text{ Ti}}. \end{aligned}$$

S-Bestimmung:

$$\begin{aligned} \text{E} &= 171.0 \text{ mg} \\ 158.2 \text{ mg BaSO}_4 &= \underline{12.71\% \text{ S}}. \end{aligned}$$

[†]) Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2$ s. S. 38

^{††}) A. Bernhard, s. S. 42

^{†††}) Titan- und Schwefelbestimmung s. S. 41

Auswertung der Analyse:

Die Summe der gefundenen Prozentwerte beträgt 94,61%. Da ausser C, H, N, S und Ti keine anderen Elemente in der Verbindung nachgewiesen werden konnten, wurde der Fehlbetrag gegenüber 100% (= 5.39%) für das Element Sauerstoff angenommen.

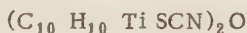
Das Verhältnis der Elemente zueinander ergibt sich wieder durch Rechnung aus den Analysenwerten:

C	53.33 : 12.01	= 4.43		= 11.4
H	4.20 : 1.008	= 4.20		= 11.0
Ti	19.17 : 47.90	= 0.40	$\times \frac{1}{0.39}$	= 1.0
N	5.50 : 14.008	= 0.39		= 1.0
S	12.71 : 32.06	= 0.40		= 1.0
(O	5.39 : 16.00	= 0.34		= 0.9)

Danach ist das Verhältnis

$$\text{C} : \text{H} : \text{Ti} : \text{N} : \text{S} = 11 : 11 : 1 : 1 : 1,$$

und in Anlehnung an die in den Versuchen 16 und 17 gewonnenen Erkenntnisse lässt sich durch sinngemässe Abrundung die Formel



aufstellen. Für eine Verbindung dieser Zusammensetzung errechnet sich ein Molekulargewicht von 488.32 und eine im folgenden mit den gefundenen Analysenwerten verglichene prozentuale Zusammensetzung:

	C	H	Ti	N	S	O
% ber.	54.11	4.13	19.62	5.74	13.13	3.28
% gef.	53.33	4.20	19.17	5.50	12.71	5.39
±	-0.78	+0.07	-0.45	-0.24	-0.42	+2.11

Der schlechte Wert für den Sauerstoffgehalt resultiert aus der Summe der durchwegs negativen Fehlerwerte der anderen Elemente. Bei der Analyse des $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ und $(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$ liegen die aus der Differenz bis 100% für den Sauerstoff sich ergebenden Werte günstig, weil negative und positive Fehler sich zum Teil kompensieren.

Molekulargewicht: Die Bestimmung wurde nach der ebullioskopischen Methode in Chloroform ausgeführt.

Einwaage Chloroform:	29.66 g
Einwaage Substanz:	0.1843 g
K_{CHCl_3} :	$3.88 \cdot 10^3$

Die Temperaturwerte für reines Chloroform	2.286
	2.284
	2.283
	2.284
	2.284
Mittelwert =	2.284
Die Temperaturwerte für die Lösung	2.336
	2.335
	2.334
	2.338
	2.340
Mittelwert =	2.336
Aus der Differenz der beiden Mittelwerte	2.336
ergibt sich eine Siedepunktserhöhung	- 2.284
von ΔT =	0,052

Das Molekulargewicht errechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{3.88 \cdot 10^3 \cdot 0.1843}{29.66 \cdot 0.052} = \underline{463.6}$$

$$M_{\text{ber.}} \underline{488.32} \qquad M_{\text{gef.}} \underline{463.6}$$

Schmelzpunkt: Mit dem Kofler'schen Schmelzpunktgerät wurde der Schmelzpunkt der Verbindung zu 235^o-236^o bestimmt.

IR-Spektrum: Im IR-Spektrum treten die für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Banden bei 830 cm⁻¹ und 740 cm⁻¹ auf. Die gleichen Banden wurden schon bei den Verbindungen (Cp₂TiCl)₂O und (Cp₂TiBr)₂O beobachtet.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp₂Ti(SCN)₂ mit CaH₂ in trockenem Aceton entsteht unter den genannten Versuchsbedingungen ein orangefarbenes, kristallines Produkt, das sich in seiner Farbe und durch seinen Schmelzpunkt vom Ausgangsprodukt unterscheidet. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde für die Verbindung die Formel (Cp₂TiSCN)₂O ermittelt. Es handelt sich dabei also um das Tetracyclopentadienyl-Dirhodan-Dititoxan, ein Analogon der in den Versuchen 16 und 17 dargestellten Verbindungen (Cp₂TiCl)₂O und (Cp₂TiBr)₂O.

3. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Ditioxanen $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$

Versuch 21: Erfassung aller Nebenprodukte bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 in Aceton

Durchführung: Unter den in Versuch 16 beschriebenen Bedingungen wurden 11.1 mmol Cp_2TiCl_2 (= 2.76 g) in 60 ml abs. Aceton mit 30 mmol CaH_2 (= 16.5 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension) zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde das Aceton bei Raumtemperatur i.V. in eine gekühlte Vorlage abdestilliert. In dem verbliebenen Rückstand mussten jetzt alle Reaktionsprodukte enthalten sein. Dabei war aufgefallen, dass beim Abdestillieren des Acetons wenige Milliliter einer Flüssigkeit unter den gegebenen Bedingungen nicht überdestillierten, sondern im Rückstand verblieben. Mit etwa 20 ml trockenem Äther konnte diese Flüssigkeit aus dem Rückstand ausgewaschen werden. Dieser Ätherauszug wurde einer Feindestillation unterworfen, während dem Rückstand durch erschöpfende Extraktion mit Chloroform in einem Soxhlet-Apparat das Hauptprodukt $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ entzogen wurde. Der jetzt noch verbliebene graue Rückstand wurde in verdünnter Salpetersäure restlos gelöst und in dieser Lösung Cl^- nach Mohr bestimmt.

a. Bestimmung des Cl^- -Gehaltes im festen Reaktionsrückstand

Die mit verdünnter Salpetersäure entstandene Lösung wurde auf 250 ml aufgefüllt. 10 ml davon wurden nach Mohr mit 0.1n AgNO_3 -Lösung titriert:

$$\begin{aligned} 10 \text{ ml verbrauchen } 4.36 \text{ ml } 0.1\text{n } \text{AgNO}_3 &= 0.436 \text{ mmol Cl} \\ 250 \text{ ml enthalten dann } 0.436 \cdot 25 &= \underline{10.9 \text{ mmol Cl}}. \end{aligned}$$

b. Untersuchung des Ätherauszuges

Der Ätherauszug wurde der Destillation unterworfen. Nachdem der Äther abdestilliert war, blieb eine Flüssigkeit zurück, deren Siedepunkt bei 127° bis 130°C lag. Die Reaktionen auf Ti^{4+} und Cl^- waren negativ. Eine $\text{Br}_2 / \text{CHCl}_3$ -Lösung wurde sofort entfärbt, was auf den ungesättigten Charakter der Substanz hindeutete, ausserdem verbrannte sie mit ruhiger Flamme rückstandlos (C, H).

Die Analyse, ausgeführt von A. Bernhard ergab die folgenden Werte:

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.017 \text{ mg} \\ 10.60 \text{ mg CO}_2 &= \underline{72.10\% \text{ C}} \\ 3.59 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{10.01\% \text{ H}}. \end{aligned}$$

Die Summe der gefundenen Prozentwerte beträgt 82.11%. Da ausser C und H keine anderen Elemente in der Verbindung nachgewiesen werden konnten, wurde

die Differenz gegenüber 100% (= 17.89%) als Element Sauerstoff angenommen. Aus den Analysenwerten errechnet sich dann das Verhältnis der Elemente zueinander:

$$\begin{array}{lcl} \text{C} & 72.10 : 12.01 & = 6 \\ \text{H} & 10.01 : 1.008 & = 10 \\ \text{O} & 17.89 : 16.00 & = 1 \end{array}$$

Nach diesem Ergebnis lässt sich die Summenformel



aufstellen. Diese Summenformel, der ungesättigte Charakter und der beobachtete Siedepunkt sind für das aus 2 Mol Aceton entstehende Kondensationsprodukt Mesityloxyd kennzeichnend. Die folgende Gegenüberstellung zeigt einen Vergleich der Analysenwerte mit den für Mesityloxyd errechneten Prozentwerten:

	C	H	O
% ber.	73.42	10.06	16.30
% gef.	72.10	10.01	17.89
±	-1.32	-0.05	+1.69

V Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 in Aceton hat sich das in Versuch 16 näher beschriebene $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ gebildet. Ausserdem konnte in diesem Versuch eine farblose Flüssigkeit isoliert werden, die durch ihren Siedepunkt, ihr chemisches Verhalten und durch eine Analyse als Mesityloxyd identifiziert wurde. Schliesslich zeigt der Versuch, dass von den mit 11.1 mMol Cp_2TiCl_2 in die Reaktion eingesetzten 22.2 mMol Cl nach dem Versuch die Hälfte (49.2%), nämlich 10.9 mMol Cl, sich als CaCl_2 im Rückstand befinden.

Versuch 22: Umsetzung von CaH_2 mit $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Durchführung: Etwa 200 ml abs. Aceton wurden mit 2-3 g CaH_2 ca. 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, danach vom Ca-Salz abfiltriert und das Filtrat der Destillation unterworfen. Dabei blieben etwa 4 ml einer bei der Siedetemperatur des Acetons nicht überdestillierenden Flüssigkeit zurück. Ihr Siedepunkt wurde zu 130°C bestimmt. Eine $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$ -Lösung wurde von der Flüssigkeit augenblicklich entfärbt, was auf den ungesättigten Charakter der Verbindung schliessen lässt.

Versuchsergebnis: CaH_2 vermag $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ zu Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ zu kondensieren, das durch seine Reaktion mit Brom und durch seinen Siedepunkt identifiziert wurde.

Versuch 23: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und Diacetonalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ in THF

Durchführung: In einem Dreihalskolben (mit Rückflusskühler, Tropftrichter und N_2 -Einlass) wurde 1 g Cp_2TiCl_2 (4 mMol) in 30 ml abs. THF gelöst und mit 10 mMol CaH_2 (= 5.5 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension) zum Sieden erhitzt. Der Kolben wurde jetzt mit gereinigtem Stickstoff gespült, der auch während des Versuches in das Reaktionsgefäß eingeleitet wurde. In die siedende Lösung wurden nun 5 ml Diacetonalkohol, gelöst in 15 ml abs. Äther, getropft. Es setzte sofort eine Reaktion ein, kenntlich am Aufschäumen der Lösung und an ihrer Farbaufhellung. Nach 15 Minuten wurde die orangefarbene Lösung filtriert und das Filtrat i.V. eingeengt. Dabei kristallisierte ein orangefarbener Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle wurde zu $234^\circ\text{--}235^\circ$ bestimmt.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und Diacetonalkohol in THF entsteht unter den genannten Bedingungen $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$, das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Versuch 24: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und H_2O -gesättigtem Äther in THF

Durchführung: Wie im vorhergehenden Versuch wurde 1 g Cp_2TiCl_2 (4 mMol) mit 10 mMol CaH_2 (= 5.5 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension) in 30 ml THF zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre gehalten. An Stelle von Diacetonalkohol wurden 20 ml mit H_2O gesättigter Äther in die siedende Lösung getropft. Sofort setzte wieder eine Reaktion unter den schon beschriebenen Erscheinungen ein, und nach dem Abkühlen konnten aus dem Reaktionsgemisch orangefarbene Kristalle isoliert werden, die einen Schmelzpunkt von $234^\circ\text{--}235^\circ\text{C}$ hatten und in Mischung mit den in Versuch 23 isolierten Kristallen diesen Schmelzpunkt nicht veränderten.

Die von Dr. Ing. A. Schoeller [†]) ausgeführten C-H und Cl-Bestimmungen sowie die eigene Ti-Bestimmung zeigten, dass es sich um $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ handelte.

Analyse: C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.819 \text{ mg} \\ 9.410 \text{ mg CO}_2 &= \underline{53.29\% \text{ C}} \\ 1.810 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{4.20\% \text{ H}}. \end{aligned}$$

Cl-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.314 \text{ mg} \\ 0.683 \text{ mg Cl} &= \underline{15.82\% \text{ Cl}}. \end{aligned}$$

[†]) Anschrift von Dr. Ing. A. Schoeller, s. S. 42.

(A. Schoeller bestimmte Cl durch Messen der Gewichtszunahme von metallischem Silber beim Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom.)

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 138.4 \text{ mg} \\ 49.3 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{21.36\% \text{ Ti.}} \end{aligned}$$

In der folgenden Tabelle werden die gefundenen Analysenwerte den für $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ gegenübergestellt:

	C	H	Ti	Cl	O
% ber.	54.21	4.55	21.62	15.97	3.61
% gef.	53.29	4.20	21.36	15.82	5.33 (a.d. Differenz)
±	-0.92	-0.35	-0.26	-0.15	+1.72

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und H_2O (in Form von wassergesättigtem Äther) in abs. THF bildete sich unter den genannten Bedingungen $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$, welches durch Analyse und durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Versuch 25: Umsetzung von Cp_2TiBr_2 mit CaH_2 und H_2O (Überschuss) in THF

Durchführung: In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und N_2 -Einlass wurden 1.7 g Cp_2TiBr_2 (5 mMol) mit 25 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension (46 mMol) in 40 ml abs. THF zum Sieden erhitzt und in die siedende Lösung etwa 20 ml H_2O aus einem Tropftrichter in einem Zuge zugegeben. Nach der sehr stürmischen Reaktion hatte sich ein weisser bis gelber, sehr voluminöser Niederschlag gebildet und die überstehende, klare Lösung war orangerot gefärbt. Der abfiltrierte Niederschlag löste sich in keinem organischen Lösungsmittel mehr, sondern nur in Mineralsäuren. Aus einer derartigen Lösung konnte mit NH_3 viel $\text{TiO}_2 \cdot aq$ gefällt werden. Aus dem orangefarbenen Filtrat bildeten sich beim Einengen i.V. Kristalle, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und dann i.V. getrocknet wurden.

Analyse: Die C- H- und Br-Bestimmungen wurden von A. Bernhard ausgeführt. Der Ti-Gehalt wurde selbst bestimmt.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.180 \text{ mg} \\ 6.18 \text{ mg CO}_2 &= \underline{40.35\% \text{ C}} \\ 1.82 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{4.87\% \text{ H.}} \end{aligned}$$

Br-Bestimmung:

$$E = 30.97 \text{ mg} \\ 5.16 \text{ cm}^3 \text{ 0.02n AgNO}_3 = \underline{26.62\% \text{ Br.}}$$

Ti-Bestimmung:

$$E = 133.0 \text{ mg} \\ 35.2 \text{ mg TiO}_2 = \underline{15.87\% \text{ Ti.}}$$

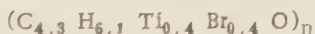
Die Summe der gefundenen Prozentwerte beträgt 87.71%. Da in der Verbindung ausser C, H, Ti und Br keine weiteren Elemente nachgewiesen werden konnten, wurde die Differenz zu 100% (= 12.29%) für das Element Sauerstoff angenommen.

Auswertung der Analyse:

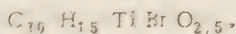
Aus den gefundenen Analysenwerten ergibt sich durch Rechnung das Verhältnis der Elemente zueinander:

C	40.35 : 12.01	= 3.4			= 4.3
H	4.87 : 1.008	= 4.9			= 6.1
Ti	15.87 : 47.90	= 0.3	x $\frac{1}{0.8}$		= 0.4
Br	26.62 : 79.92	= 0.3			= 0.4
O	12.29 : 16.00	= 0.8			= 1.0

Aus diesen Verhältniszahlen lässt sich die Formel



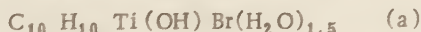
aufstellen. Um die Indizes annähernd ganzzahlig zu machen wird $n = 2.5$ gesetzt, dann ergibt sich eine neue Formel



An die Erfahrungen aus den Versuchen 16, 17 und 29 anknüpfend, dass nämlich das Cp_2Ti -Gerüst bei derartigen Reaktionen erhalten bleibt, lässt sich die letzte Formel weiter verwandeln in

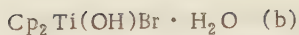


Da die Substanz gegen Oxydation unempfindlich ist, muss das Titan in der 4wertigen Stufe vorliegen, so dass es sinnvoll erscheint, die in der obigen Formel noch freie Valenz mit OH abzusättigen, also



zu schreiben. Eine derartige Verbindung ist aber in der Literatur bereits erwähnt ⁶⁾. Im folgenden werden die gefundenen Analysenwerte mit den für die Formel

⁶⁾ G. Wilkinson, J.M. Birmingham, J. Am. Soc. 76, 4282 (1954).



die ein Molekulargewicht von 293.02 hat, verglichen:

	C	H	Ti	Br
% ber.	40.99	4,47	16.35	27.28
% gef.	40.35	4.87	15.87	26.62
±	-0.64	+0.40	-0.48	-0.66

Der etwas hohe Wasserstoffwert, der auch die Misstimmung beim Übergang von Formel (a) nach Formel (b) hervorruft, dürfte auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen sein. Die sehr leichte Wasserlöslichkeit der Verbindung ist überhaupt ein hervortretendes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Substanzen der Zusammensetzung $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$.

Schmelzpunkt: Mit dem Kofler'schen Schmelzpunktapparat wurde der Schmelzpunkt zu 229°C bestimmt. (In der Literatur ist über den Schmelzpunkt keine Angabe gemacht.)

Versuchsergebnis: Die Reaktion von Cp_2TiBr_2 mit CaH_2 und einem grossen H_2O -Überschuss in THF führt zum grossen Teil zur Zersetzung des Cp_2TiBr_2 -Moleküls, wie das während der Umsetzung gebildete $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ anzeigt. Zu einem kleineren Prozentsatz bildet sich aber bei der Reaktion auch noch eine definierte Verbindung mit der Formel $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, deren Zusammensetzung durch Analyse festgestellt wurde. Die Darstellung dieser Verbindung auf einem anderen Wege ist in der Literatur beschrieben (6).

Versuch 26: Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit CaH_2 in THF

Durchführung: In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden etwa 0.6 g $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) in 40 ml abs. THF gelöst und diese Lösung mit 10 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension (= 18.4 mmol CaH_2) erst 2 Stunden bei Raumtemperatur, dann noch 20 Minuten bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels magnetisch gerührt. Danach wurde vom Ca-Salz abfiltriert und die klare Lösung i.V. vom Lösungsmittel befreit. Es entstanden wiederum orange-farbene Kristalle, die jedoch im Unterschied zur Ausgangssubstanz wasserunlöslich waren.

Schmelzpunkt: Mit dem Kofler'schen Schmelzpunktapparat wurde der Schmelzpunkt zu 234°C bestimmt. Ein Mischschmelzpunkt mit $(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$ lag beim gleichen Wert.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit CaH_2 entsteht $(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$.

Versuch 27: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in THF

Apparatur: Wie sich herausstellte, ist das bei diesem Versuch entstehende Produkt äusserst luftempfindlich. Der Reaktionskolben wurde daher an die Vakuum- und Stickstoffleitung angeschlossen, wie das für die Versuche 1-15 auf S. 43 beschrieben ist.

Durchführung: 1 g Cp_2TiCl_2 (4 mMol) wurde in 30 ml abs. THF gelöst und mit 10 ml einer 1,84molaren CaH_2 / Äther-Suspension (= 18,4 mMol CaH_2) zum Sieden erhitzt. In die magnetisch gerührte, siedende Lösung wurden etwa 10 ml frisch destilliertes Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, verdünnt mit der gleichen Menge abs. THF, getropft. Nach kurzer Zeit setzte eine mässige Gasentwicklung ein, die durch Heizen in Gang gehalten wurde. Die Reaktionslösung färbte sich dunkel-rotbraun. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde unter Stickstoff filtriert und die klare Lösung i.V. vom Lösungsmittel befreit. Sowohl der dabei entstehende rotbraune, pulvrige Niederschlag als auch seine Mutterlauge färbten sich bei Luftberührung in kurzer Zeit orangerot. Der Schmelzpunkt dieser orangefarbenen Kristalle lag bei 234°C (Zers.).

Analyse: Wegen der Luftempfindlichkeit der Verbindung wurde nur eine Verhältnisanalyse für die Elemente Titan und Chlor durchgeführt.

Dazu wurden etwa 20 ml einer benzolischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, aus der Lösung Ti als TiO_2 gravimetrisch bestimmt und Cl nach Mohr titriert.

Ti-Gehalt:

$$\text{Auswaage} = 63,7 \text{ mg TiO}_2 = 38,2 \text{ mg Ti} = \underline{0,80 \text{ mMol Ti.}}$$

Cl-Gehalt

$$\begin{aligned} \text{Verbrauch} &= 7,85 \text{ ml } 0,01 \text{ n AgNO}_3 = 27,8 \text{ mg Cl} \\ &= \underline{0,785 \text{ mMol Cl.}} \end{aligned}$$

Titan und Chlor verhalten sich demnach in der Verbindung wie 1 : 1.

Versuchsergebnis: Bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in THF entsteht unter den genannten Bedingungen eine luftempfindliche, rotbraune Substanz, die Titan und Chlor im Verhältnis 1 : 1 enthält. Das Folgeprodukt der Oxydation durch Luftsauerstoff ist, wie mit Hilfe des Schmelzpunktes festgestellt wurde, das $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$. Die rotbraune Substanz ist also Cp_2TiCl , eine Verbindung mit Titan in der 3wertigen Oxydationsstufe.

4. Reaktionen der Tetracyclopentadienyl-Dihalogen-Dititoxane

Versuch 28: Die Einwirkung von Lösungsmitteln auf Dititoxane $(Cp_2 TiX)_2 O$

In diesem Versuch werden die relativen Lösungseigenschaften der in den Versuchen 16, 17 und 20 dargestellten Titoxane beschrieben und mit denjenigen ihrer entsprechenden Grundkörper [†]) verglichen.

Durchführung: Es wurden gleiche Mengen Substanz mit jeweils 10 ml Lösungsmittel bei Raumtemperatur geschüttelt und die Löslichkeit qualitativ nach der Farbintensität der entstandenen Lösung beurteilt.

In der Tabelle bedeuten:

- +++ sehr gut löslich
- ++ gut löslich
- + wenig löslich
- unlöslich

V Versuchsergebnis:

a = $(Cp_2 TiX)_2 O$

b = $Cp_2 TiX_2$

X =	Cl		Br		SCN	
	a	b	a	b	a	b
Wasser	-	++	-	+	-	-
Methanol	+	++	+	++	+	+
Äther	-	+	-	+	-	-
THF	++	+++	++	+++	++	++
Aceton	+	++	+	++	+	+
Petroläther	-	-	-	-	-	-
Benzol	+	++	++	++	+	+
Chloroform	++	+++	++	+++	++	++

Die Löslichkeiten der 3 Titoxane sind etwa gleich gross, die Bromverbindung löst sich z.B. in Benzol etwas besser als die beiden anderen. Die Dihalogenide sind, mit Ausnahme der Rhodanverbindung, besser löslich als die Titoxane.

Versuch 29: Die Einwirkung von Alkali auf $(Cp_2 TiX)_2 O$

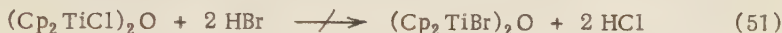
Durchführung: Die Verbindungen wurden in Substanz und in Aceton gelöst mit verdünnter NaOH und $NH_4 OH$ behandelt.

[†]) Die Löslichkeiten der Dihalogenide wurden aus der Diplomarbeit (München 1958) entnommen.

Versuchsergebnis: Die festen Substanzen sind, wohl auf Grund ihres hydrophoben Charakters, selbst in heisser Natronlauge beständig. Lösungen in Aceton dagegen werden augenblicklich und schon in der Kälte von verdünnter NaOH und NH_4OH unter Entfärbung und Ausscheidung von $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ zersetzt.

Versuch 30: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HBr.

Es sollte versucht werden, ob durch doppelte Umsetzung das im Molekül enthaltene Chlor austauschbar ist, also eine Reaktion gemäss



stattfindet, wie das bei den Dihalogeniden der Fall ist:



Durchführung: In Analogie zur Darstellung von Cp_2TiBr_2 ⁺) wurden 2 g $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (= 4.5 mmol) in 100 ml trockenem Chloroform gelöst und in diese Lösung ein langsamer HBr-Strom ⁺⁺) eingeleitet. Die hellrote Lösung färbte sich innerhalb kurzer Zeit dunkelrot und beim Abziehen des Lösungsmittels i.V. entstanden dunkelrote Kristalle, die in Form und Farbe denjenigen von Cp_2TiBr_2 ähnelten. Der Mischschmelzpunkt mit Cp_2TiBr_2 wurde zu 314°C gefunden. Im IR-Spektrum fehlten die für die Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Banden, die Aufnahme war mit der von Cp_2TiBr_2 identisch.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HBr entsteht nicht durch blossen Halogenaustausch die analoge Bromverbindung, sondern es bildet sich unter Sprengung der Ätherbrücke Cp_2TiBr_2 .

Versuch 31: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit NaJ.

In diesem Versuch sollte die Darstellung von Cp_2TiJ_2 ⁺⁺⁺) sinngemäss auf die Darstellung von $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$ übertragen werden, also eine Umsetzung gemäss



durchgeführt werden.

⁺) Darstellung von Cp_2TiBr_2 , s. S. 35

⁺⁺) Darstellung von HBr, s. S. 35

⁺⁺⁺) Darstellung von Cp_2TiJ_2 , s. S. 36

Durchführung: 2 mMol $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (= 890 mg) wurden in 120 ml trockenem Aceton gelöst und mit einer Lösung von 4 mMol NaJ p.A. (= 600 mg) in 50 ml abs. Aceton unter Rückfluss eine Stunde am Sieden gehalten. Die hellrote Lösung färbte sich alsbald braun und aus der braunen Lösung bildete sich beim Abziehen des Lösungsmittels ein schmieriger, brauner Niederschlag, aus dem durch Umkristallisieren kein einheitliches Produkt gewonnen werden konnte.

V Versuchsergebnis: Die Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit NaJ in Aceton liefert kein $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{O}$, sondern eine braune Schmiere nicht definierter Zusammensetzung.

Versuch 32: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit AgF

Analog der Darstellung von Cp_2TiF_2 [†]) sollte versucht werden, in einer Reaktion gemäss



einen Austausch von Cl gegen F herbeizuführen.

Durchführung: 2 mMol Ag_2CO_3 (552 mg) wurden in 3proz. Flussäure gelöst und diese - 4 mMol AgF enthaltende - Lösung mit einer solchen von 2 mMol $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (= 890 mg) in 200 ml Chloroform in einem Schütteltrichter 10 Minuten geschüttelt. Dabei entstand ein weisser bis grauer Niederschlag, die wässrige Phase färbte sich zitronengelb und die Farbe der Chloroformlösung änderte sich nicht. Nachdem vom Niederschlag abfiltriert worden war, wurden wässrige und organische Phase voneinander getrennt. Aus der Chloroformlösung liess sich mit Wasser noch wenig einer zitronengelben Substanz ausschütteln, die mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Nach dem Abziehen des Wassers entstand ein gelber, kristalliner Niederschlag, der bei 200°C unter Normaldruck sublimierte. Im IR-Spektrum fehlten die für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Banden. Eine Titanbestimmung bewies, dass es sich um Cp_2TiF_2 handelte:

$$\begin{aligned} E &= 86.0 \text{ mg} \\ 31.2 \text{ mg TiO}_2 &= \frac{21.75\% \text{ Ti}}{(22.17\% \text{ Ti in } \text{Cp}_2\text{TiF}_2)}. \end{aligned}$$

Aus der Chloroformlösung entstand nach Abziehen des Lösungsmittels ein orangefarbener, kristalliner Niederschlag, der durch einen Mischschmelzpunkt mit $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (234°C) als solches identifiziert wurde.

Versuchsergebnis: Durch Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit AgF lässt sich kein $(\text{Cp}_2\text{TiF})_2\text{O}$ darstellen. Es bildet sich dabei zum Teil Cp_2TiF_2 .

[†]) Darstellung von Cp_2TiF_2 , s. S. 37

5. Versuche zur Darstellung von Cp_2TiH_2 mit Hilfe von LiBH_4

Vorversuche mit LiBH_4 in den verschiedensten Lösungsmitteln und in einem Temperaturintervall von $+25^\circ\text{C}$ bis -20°C hatten ergeben, dass Cp_2TiX_2 ($\text{X} = \text{Halogen}$) mit LiBH_4 stets unter Reduktion des Titans reagiert. Alle Versuche mit LiBH_4 wurden aus diesem Grunde unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

Versuch 33: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiBH_4 in Äther.

Apparatur: Ein Dreihalskolben mit kalibriertem Mikrotropftrichter war an die Vakuum- und Stickstoffleitung angeschlossen. Es wurde magnetisch gerührt.

Durchführung: Zu einer Lösung von 1.25 g Cp_2TiCl_2 ($= 5 \text{ mmol}$) in 120 ml absolutem Äther wurde unter ständigem Rühren eine 1.46molare Lösung von LiBH_4 in Äther getropft. Dabei konnte folgendes beobachtet werden:

Eine an der Eintropfstelle auftretende Blaufärbung wich, beim Aussetzen der LiBH_4 -Zugabe, einer schmutzigbraunen bis schwarzen Färbung, die jedoch von frischem LiBH_4 sofort wieder in ein leuchtendes Blau zurückgeführt wurde. Während des Eintropfens wurde das als Bodenkörper vorliegende Cp_2TiCl_2 rasch verbraucht, und es bildete sich dafür ein mit fortschreitender Reaktion sich vermehrender weisser Niederschlag (LiCl). Ausserdem konnte mit Hilfe des angeschlossenen Manometers eine Gasentwicklung beobachtet werden.

Nach einem Verbrauch von 6.9 ml LiBH_4 -Lösung ($= 10 \text{ mmol LiBH}_4$) änderte sich die blaue Farbe nicht mehr. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter Stickstoff filtriert und der Äther i.V. langsam abdestilliert. Dabei bildeten sich in der klaren Lösung blaue Kristalle, die sich in Berührung mit Luft schnell hellgelb färbten. Sie wurden unter Stickstoff in eine Sublimationsfalle mit Kühlfinger übergeführt und in dieser Falle im Ölpumpenvakuum in einem Ölbad erwärmt. Bei 120°C begann sich am Kühlfinger ein blauer Belag zu bilden, aus dem in etwa 30 Minuten bis zu 1.5 cm lange, tiefblaue Nadeln aufwuchsen. Diese waren, im Gegensatz zu den beim Einengen der Lösung entstandenen kleinen Kristallen gegen Luftberührung nicht mehr so empfindlich. Eine Probe davon, offen stehen gelassen, war erst innerhalb 20 Stunden restlos gelb gefärbt.

Analyse: Die C-H-Bestimmung wurde von A. Bernhard ^{†)} ausgeführt. Titan ^{††)} und Bor wurden selbst bestimmt und zwar Bor durch Titration mit 0.1n NaOH nach Zersetzen der Substanz mit HCl und Abtrennen des Ti als $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ und verstärken der Borsäure mit Mannit aus neutralisierter Lösung mit Bromkresolpurpur (0.1proz. Lösung in 50proz. Alkohol) als Indikator.

^{†)} Adresse A. Bernhard, s.S. 42

^{††)} Titanbestimmung, s. S. 41

C -H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.313 \text{ mg} \\ 9.71 \text{ mg CO}_2 &= \underline{61.44\% \text{ C}} \\ 2.82 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{7.32\% \text{ H}}. \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 90.1 \text{ mg} \\ 36.8 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{24.48\% \text{ Ti}}. \end{aligned}$$

B-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 63.1 \text{ mg} \\ 3.30 \text{ ml 0.1n NaOH} &= 3.56 \text{ mg B} = \underline{5.64\% \text{ B}}. \end{aligned}$$

Die Summe der gefundenen Prozentwerte addiert sich zu 98.88%. Bis zu 100% bleibt also eine Differenz von 1.12%. Wegen der Luftempfindlichkeit der Substanz erschien es aber nicht sinnvoll, für den Restbetrag das Element Sauerstoff einzusetzen.

Auswertung der Analyse:

Aus den gefundenen Analysenwerten ergibt sich durch Rechnung das Verhältnis der Elemente zueinander:

$$\begin{array}{rclcl} \text{C} & 61.44 : 12.01 & = & 5.12 & = 10.0 \\ \text{H} & 7.32 : 1.008 & = & 7.28 & = 14.6 \\ \text{Ti} & 24.48 : 47.90 & = & 0.51 & = 1.0 \\ \text{B} & 5.64 : 10.82 & = & 0.52 & = 1.0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \\ \times \frac{1}{0.51} \\ \end{array}$$

Das Verhältnis der Elemente ist demnach

$$\text{C} : \text{H} : \text{Ti} : \text{B} = 10 : 14.6 : 1 : 1.$$

Unter Berücksichtigung der in den Versuchen 16, 17 und 20 gezeitigten Erkenntnis, dass das Cp_2Ti -Gerüst bei derartigen Reaktionen erhalten bleibt, ergibt sich die Formel



Die folgende Gegenüberstellung der gefundenen Analysenwerte mit den für die Formel Cp_2TiBH_4 , Molgewicht 192.93, sich errechnenden Werten zeigt, dass es sich bei den blauen Kristallen um Cp_2TiBH_4 handelte.

	C	H	Ti	B
% ber.	62.23	7.31	24.82	5.61
% gef.	61.44	7.32	24.48	5.64
±	-0.79	+0.01	-0.34	+0.03

Molekulargewicht: Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der ebullioskopischen Methode in Äther und unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Einwaage Äther:	14.28 g
Einwaage Subst.:	0.1602 g
K _{Äther} :	$2.16 \cdot 10^3$

Die Temperaturwerte für reines Chloroform	2.463
	2.460
	2.458
	2.457
	2.458
Mittelwert =	2.459

Die Temperaturwerte für die Lösung	2.525
	2.522
	2.525
	2.526
	2.523
Mittelwert =	2.524

Aus der Differenz der beiden Mittelwerte	2.524
ergibt sich eine Siedepunktserhöhung	- 2.459
von ΔT =	0.065

Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von:

$$M = \frac{2.16 \cdot 10^3 \cdot 0.1602}{14.28 \cdot 0.065} = \underline{372.8}$$

$$M_{\text{ber.}} \quad \underline{192.93} \qquad M_{\text{gef.}} \quad \underline{372.8}$$

Das im Versuch ermittelte Molgewicht ist fast doppelt so gross (= 385,86) wie der für Cp_2TiBH_4 berechnete Wert.

Schmelzpunkt: Die Substanz sublimiert bei $120^\circ - 130^\circ\text{C} / 1 \text{ Torr}$.

V Versuchsergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert in Äther unter den genannten Bedingungen mit LiBH_4 im Verhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2$ und wird dabei in eine blaue, oxydationsempfindliche, kristalline Verbindung übergeführt, die unter vermindertem Druck sublimierbar ist und der auf Grund der Analyse die Formel Cp_2TiBH_4 zukommt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergibt annähernd den doppelten für diese Formel errechneten Wert. Dieser Befund deutet auf eine Dimerisierung.

V Versuch 34: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und LiBH_4 in Äther

Durchführung: Wie in Versuch 33 wurden 1.25 g Cp_2TiCl_2 (= 5 mmol) in 120 ml abs. Äther gelöst. Dazu wurden 15 ml einer 1.21molaren LiH/Äther-Suspension gegeben und danach in die gerührte Lösung aus einem kalibrierten Tropftrichter langsam eine 1.46molare LiBH_4 /Äther-Lösung getropft. Die Beobachtungen dabei waren die gleichen wie im vorhergehenden Versuch mit dem Unterschied, dass eine bleibende Blaufärbung der Lösung schon bei einem Verbrauch von 3.5 ml LiBH_4 -Lösung (= 5.1 mmol LiBH_4) eintrat. Die Aufarbeitung verlief analog dem vorhergehenden Versuch und bei der Sublimation (120°C - 130°C /1 Torr) entstanden die gleichen blauen Kristallnadeln wie dort angegeben. Zum Beweis der Identität beider Produkte wurden eine Titan- und eine Boranalyse durchgeführt.

Analyse:

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 143.9 \text{ mg} \\ 58.4 \text{ mg TiO}_2 &= \frac{24.33\% \text{ Ti.}}{(24.48\% \text{ Ti})} \end{aligned}$$

B-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 104.3 \text{ mg} \\ 5.30 \text{ ml } 0.1 \text{ n NaOH} &= 5.74 \text{ mg B} = \frac{5.50\% \text{ B.}}{(5.64\% \text{ B})} \end{aligned}$$

In Klammern stehen die in Versuch 33 ermittelten Werte.

V Versuchsergebnis: Cp_2TiCl_2 reagiert mit LiBH_4 in Äther in Gegenwart von überschüssigem LiH zu einer blauen, kristallinen Substanz, die mit dem nach Versuch 33 dargestellten Cp_2TiBH_4 identisch ist. Das Verhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiBH}_4$ war hier wie 1 : 1.

V Versuch 35: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiBH_4 in Äther.

Durchführung: Wie in Versuch 33 wurden 1.25 g Cp_2TiCl_2 (= 5 mmol) in 120 ml Äther gelöst und mit 30 ml einer 1.21molaren LiH/Äther-Suspension

(= 36.2 mMol) versetzt und gerührt und dann noch das Reaktionsgemisch mit etwa 0.2 ml einer 1.46molaren LiBH_4 / Äther-Lösung "geimpft".

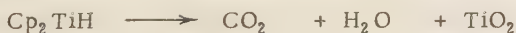
Nach etwa 10 Minuten färbte sich die erst rote Lösung langsam gelb, dann braun und schliesslich schwarz. Noch ungelöstes Cp_2TiCl_2 wurde dabei rasch verbraucht. Eine Blaufärbung wie in den Versuchen 33 und 34 war hier, auch kurzzeitig, nicht zu beobachten. [†]) Nach etwa 3 Stunden Reaktionszeit wurde unter Stickstoff filtriert und der Äther i.V. abdestilliert. Dabei entstand ein mikrokristalliner Niederschlag, der an die Luft gebracht sofort unter Rauchentwicklung (TiO_2) verglühte. Die schwarzen Kristalle wurden zur Analyse aus Petroläther (40°-80°C) umkristallisiert.

Analyse: Wegen der grossen Empfindlichkeit gegen Luftyoxidation bereitete die Analyse dieser Verbindung erhebliche Schwierigkeiten. Als erstes wurde eine Probe (unter Stickstoff in einem abgeschmolzenen Röhrchen) an A. Bernhard zur Analyse ausgegeben. Das Ergebnis kam mit der Bemerkung zurück, dass "die Substanz beim Abwiegen an Gewicht verliert" ^{††}) und dass diese Tatsache wägetechnisch soweit als möglich berücksichtigt wurde. Der nächste Versuch wurde von H. Schulz unternommen. Dadurch, dass das Mikroanalytische Laboratorium der Universität München im Institut untergebracht ist, war es möglich, die Einwaage der Substanz in einer im Institut vorhandenen Argon-Glove-Box vorzunehmen und anschliessend sofort zu verbrennen. Die dabei erzielten Werte lagen sowohl für C als auch für H etwas höher als die vorhergehenden. Aber auch hierbei müssen noch Fehler aufgetreten sein, denn einige Einwaagen verbrannten vorzeitig, als sie aus dem Schutzgas (Argon) in das Verbrennungsrohr übergeführt wurden und entzogen sich somit der Bestimmung. Es ist also anzunehmen, dass auch bei nicht so heftiger Reaktion ein Teil der Einwaage durch Oxydation das Analysenergebnis verfälscht hat. Schliesslich wurde die Einwaage in einem Quarzröhrchen mit eingeschliffenem Deckel unter Argon vorgenommen und dieses ganze Quarzröhrchen in das Verbrennungsrohr gelegt. Beim Anheizen wurde dann durch den entstandenen Druck das Deckelchen aufgestossen, so dass die Verbrennungsprodukte ungehindert entweichen konnten. Bei diesem Verfahren lagen die beiden Werte für C und H nochmals etwas höher.

Im folgenden werden die drei Analysenergebnisse und eine nach der üblichen Methode durchgeführte Ti-Bestimmung angegeben. Die Einwaage zur Ti-Bestimmung wurde natürlich auch unter einer Schutzgasatmosphäre vorgenommen.

[†]) In eine Probe der schwarzen Lösung eingeleitetes Diboran rief dagegen sofort eine Blaufärbung hervor.

^{††}) Der Gewichtsverlust ist auf eine Zersetzung nach



zurückzuführen.

1. C-H-Bestimmungen:

a) von A. Bernhard

$$\begin{aligned} E &= 4.044 \text{ mg} \\ 7.70 \text{ mg CO}_2 &= \underline{51.96\% \text{ C}} \\ 1.94 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{5.37\% \text{ H.}} \end{aligned}$$

b) von H. Schulz

α) Einwaage im Pt-Schiffchen unter Argon

$$\begin{aligned} E &= 5.400 \text{ mg} \\ 10.985 \text{ mg CO}_2 &= \underline{55.51\% \text{ C}} \\ 2.850 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{5.90\% \text{ H.}} \end{aligned}$$

β) Einwaage im geschlossenen Quarzrohr

$$\begin{aligned} E &= 6.546 \text{ mg} \\ 13.720 \text{ mg CO}_2 &= \underline{57.20\% \text{ C}} \\ 3.660 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{6.23\% \text{ H.}} \end{aligned}$$

2. Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 184.5 \text{ mg} \\ 81.6 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{26.51\% \text{ Ti.}} \end{aligned}$$

Auswertung der Analyse:

Ein Vergleich der drei Wertepaare für die C-H-Bestimmung zeigt, dass bei restlosem Ausschluss von Luftsauerstoff während der Einwaage und des Einbringens in das Verbrennungsrohr (bei Bestimmung b) die gezeitigten Werte am höchsten liegen, d.h. dass hier der Verlust durch vorzeitige Oxydation, wenn eine solche stattgefunden hat, am geringsten sein muss. Diese Analyse wurde deshalb, zusammen mit der Ti-Bestimmung für die Auswertung herangezogen.

Die Summe der gefundenen Prozentwerte beträgt 89.94%. Die Differenz bis zu 100% ist mithin 10.06%. Obgleich keine anderen Elemente als C, H und Ti in der Verbindung nachgewiesen werden konnten, erschien es wegen der grossen Oxydationsempfindlichkeit der Substanz nicht sinnvoll, für die Analysendifferenz der Ausgangssubstanz das Element Sauerstoff einzusetzen.

Durch Rechnung ergibt sich das Verhältnis der Elemente zueinander:

$$\begin{array}{rclcl} \text{C} & 57.20 : 12.01 & = & 4.76 & = & 8.7 \\ \text{H} & 6.23 : 1.008 & = & 6.18 & \times & \frac{1}{0.55} & = & 11.2 \\ \text{Ti} & 26.51 : 47.90 & = & 0.55 & & & = & 1.0 \end{array}$$

Auf 1 Titanatom entfallen demnach 11.2 Wasserstoffatome und 8.7 Kohlenstoffatome. Unter Berücksichtigung der schon in früheren Versuchen (16, 17, 20, 33, 34) gemachten Erfahrung, dass das Cp_2Ti -Gerüst bei derartigen Reaktionen erhalten bleibt, erscheint es sinnvoll, aus den gefundenen Werten durch Aufrunden des Kohlenstoffwertes die Formel



abzuleiten. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung hat das Molekulargewicht 179.09 und folgende prozentuale Zusammensetzung, die in der Tabelle den gefundenen Analysenwerten gegenübergestellt wird:

	C	H	Ti
% ber.	67.06	6.19	26.75
% gef.	57.20	6.23	26.51
±	-9.86	+0.04	-0.24

Die grosse Abweichung beim C-Wert lässt sich, wenn auch nicht ganz befriedigend, mit einer Titancarbidbildung erklären. In diesem Falle wird natürlich ein Teil des Kohlenstoffs der Überführung in CO_2 entzogen. Dabei begünstigt die bei der Verbrennungsanalyse angewandte Temperatur von etwa 800°C die Bildung von TiC ²⁰⁾, und einmal gebildetes TiC reagiert erst ab 1200°C ²¹⁾ mit O_2 zu TiO_2 und CO_2 . Bei der Ti-Bestimmung entsteht kein TiC , weil diese auf nassem Weg durchgeführt wird.

Molekulargewicht: Wegen zu geringer Löslichkeit in einem für die Bestimmung geeigneten Lösungsmittel und wegen der ausserordentlichen Oxydationsempfindlichkeit gelang es nicht, eine exakte Bestimmung mit reproduzierbaren Werten durchzuführen.

Schmelzpunkt: Die Substanz wurde in einer Sublimationsfalle mit Kühlfinger im HV mit einem Ölbad bis auf 220°C erhitzt. Dabei konnte weder ein Sublimieren noch ein Schmelzen oder eine Zersetzung beobachtet werden.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH in Äther und mit einer katalytischen Menge LiBH_4 bildet sich eine schwarze, kristalline Verbindung, die äusserst oxydationsempfindlich ist und z.B. an der Luft sofort verglüht. Die gefundenen Analysenwerte für H und Ti stehen in guter Übereinstimmung mit den errechneten Werten für eine Verbindung der Formel Cp_2TiH . Der um 9.86% zu tief gefundene C-Wert muss als Folge einer bei der Verbrennung erfolgten Titancarbidbildung betrachtet werden.

²⁰⁾ E. A. Gulbransen u. K. F. Andrew, J. Metals 1 (1949) Trans. 185 741/8, 742 (1949).

²¹⁾ P. Ehrlich, Z. anorg. Chem., 259, 1 (1949).

Versuch 36: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiBH_4 in THF

Durchführung: Wie in Versuch 35 beschrieben, wurde 1 g Cp_2TiCl_2 (= 4.0 mMol) in 100 ml abs. THF gelöst und mit 36.2 mMol LiH (= 30 ml einer 1.21 molaren LiH/Äther-Suspension) und ca. 0.2 ml einer 1.46 molaren LiBH_4 /Äther-Lösung zur Reaktion gebracht.

Nach etwa 10 Minuten Reaktionsdauer war die Lösung weingelb gefärbt. Sie wurde unter Stickstoff abfiltriert. Eine Probe des klaren Filtrates entwickelte mit Wasser stürmisch ein Gas. Eine zweite Probe, etwa 50 ml der Lösung, wurde i.V. vom Lösungsmittel befreit. Dabei verblieb ein brauner, pulveriger Niederschlag, der von weissen Kristallen durchsetzt war und der sich bei Berührung mit Luft schnell orangerot färbte. Der braune Niederschlag wurde in abs. Benzol gelöst und die filtrierte, klare Lösung zur Oxydation an der Luft offen stehen gelassen. Sie färbte sich alsbald, ohne sichtbare Gasentwicklung orangerot und schied orangerote Kristalle ab, die getrocknet und durch ihren Schmelzpunkt von $233^\circ\text{--}234^\circ\text{C}$ als $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ identifiziert wurden.

Der noch verbliebene Rest der klaren, weingelben Reaktionslösung wurde einer Verhältnisanalyse für die Elemente Ti^{4+} und H^- unterworfen.

Analyse: Etwa 10 ml der THF-Lösung wurden in ein Zersetzungskölbchen pipettiert, das einen Tropftrichter trug und über eine Ausfrierfalle mit einer HV-Apparatur verbunden war, die mit einer Töppler-Anlage zu gasvolumetrischen Bestimmungen ausgerüstet war. Nachdem das mit flüssigem Stickstoff eingefrorene Zersetzungsgefäß und das Leitungssystem evakuiert waren, wurde verdünnte Salzsäure zugegeben und die THF-Lösung aufgetaut. Der entwickelte Wasserstoff wurde durch die Ausfrierfalle geleitet und dann in der Töppler-Apparatur gasvolumetrisch bestimmt. Aus den gefundenen Werten lässt sich die entwickelte Gasmenge berechnen:

$$\begin{aligned} T &= 299.1^\circ\text{K} \\ p &= 31 \text{ Torr} \\ v &= 198.1 \text{ ml} \end{aligned}$$

Es waren gemäss

$$\frac{p \cdot v}{R \cdot T} = \frac{31 \cdot 198.1}{760 \cdot 0.082 \cdot 299.1} = \underline{0.33 \text{ mMol H}_2}.$$

entstanden.

Aus der hydrolysierten Lösung wurde anschliessend noch $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ gefällt und wie üblich TiO_2 bestimmt:

$$\text{Auswaage} = 28.0 \text{ mg TiO}_2 = 16.8 \text{ mg Ti} = \underline{0.35 \text{ mMol Ti}}.$$

Das Verhältnis von Titan zu Hydridwasserstoff in der Reaktionslösung war also $\text{Ti} : \text{H}^- = 0.33 : 0.35 \simeq 1 : 1$.

V Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiBH_4 in THF entsteht unter den angegebenen Bedingungen eine weingelbe, wasserstoffaktive Lösung, in der das Verhältnis $\text{Ti} : \text{H}^- = 1 : 1$ ist. Es gelingt jedoch nicht, aus dieser Lösung einen Festkörper mit aktivem Wasserstoff zu isolieren. Beim Einengen der aktiven Lösung entsteht vielmehr ein braunes Produkt. Mit Sauerstoff reagiert dieses zu dem aus Versuch 16 bekannten $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$, als welches es durch seinen Schmelzpunkt von 234°C identifiziert wurde. Bei der braunen Verbindung handelt es sich also um Cp_2TiCl , entstanden aus $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{Cl}$ durch Wasserstoffabspaltung.

6. Versuche zur Darstellung von Cp_2TiH_2 mit Hilfe von LiAlH_4

Alle Versuche wurden mit den gleichen apparativen Mitteln durchgeführt wie die Umsetzungen mit LiBH_4 .

Versuch 37: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 in Äther

Durchführung: 1 g Cp_2TiCl_2 (= 4.0 mMol) wurde in 100 ml abs. Äther gelöst und in die gerührte Lösung langsam aus einem kalibrierten Tropftrichter eine 1.50molare LiAlH_4 / Äther-Lösung getropft. Die dabei gemachten Beobachtungen werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Verbrauch 1.50m LiAlH_4 -Lösung ml mMol		Verhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiAlH}_4$	Farbe der Lösung	Farbe des Bodenkörpers
0	.	4 : 0	rot	rot
1.4	2.1	4 : 2 = 2 : 1	braun	weiss+braun
2.6	3.9	4 : 4 = 1 : 1	schwarz	weiss
4.0	6.0	4 : 6 = 1 : 1.5	blau	weiss
5.3	7.95	4 : 8 = 1 : 2	blau	weiss

Nach einem dem Verhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiAlH}_4 = 2 : 1$ entsprechenden Verbrauch von LiAlH_4 , hatte sich an Stelle des roten Bodenkörpers ein solcher von weisser und brauner Farbe gebildet, der bei weiterem Zusatz von LiAlH_4 nach einem dem Verhältnis 1 : 1 entsprechenden LiAlH_4 -Verbrauch in eine gelöste, rein schwarze Verbindung umgesetzt worden war, die in ein leuchtendes Blau überging als das Verhältnis der Partner 1 : 1.5 betrug. Danach zugesetztes LiAlH_4 änderte nichts mehr an der Färbung, liess aber bis zu einem dem Verhältnis 1 : 2 entsprechenden Verbrauch von LiAlH_4 den weissen salzartigen

Niederschlag sich vermehren. Die blaue Lösung wurde filtriert. Der weisse, mit Äther wiederholt gewaschene Rückstand erwies sich als LiCl. Die filtrierte Lösung begann sich alsbald unter Gasentwicklung zu zersetzen, dabei bildete sich an der Gefässwand ein Metallspiegel der aus Titan und Aluminium bestand. Beide Metalle wurden nach dem üblichen Trennungsv erfahren ^{†)} durch ihre Reaktion mit H₂O₂ (Ti) und mit Alizarin S (Al) nachgewiesen.

Versuchsergebnis: Die Reaktion von Cp₂TiCl₂ mit LiAlH₄ in Äther verläuft über mehrere, sich durch Farbänderungen unterscheidende Stufen zu einem blauen, ätherlöslichen Endprodukt, das sogleich nach seiner Bildung unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung zerfällt und dabei einen aus Ti und Al bestehenden Metallspiegel abscheidet. Nach den gemachten Beobachtungen entstehen 3 verschiedene Produkte, die sich weiter umsetzen und schliesslich zerfallen. Es sind das bei einem Verbrauch von 2.0 mMol LiAlH₄, entsprechend einem Molverhältnis Cp₂TiCl₂ : LiAlH₄ = 2 : 1, eine braune, ätherlösliche Substanz, bei einem Verbrauch von 4.0 mMol LiAlH₄, entsprechend einem Molverhältnis Cp₂TiCl₂ : LiAlH₄ = 1 : 1, eine schwarze, ätherlösliche Verbindung und nach einem Verbrauch von 8.0 mMol LiAlH₄, entsprechend einem Molverhältnis Cp₂TiCl₂ : LiAlH₄ = 1 : 2, eine blaue, ätherlösliche und instabile Verbindung. Der bei der Reaktion als Bodenkörper anfallende weisse Niederschlag ist LiCl.

Versuch 38: Umsetzung von Cp₂TiCl₂ mit LiAlH₄ in Äther in Gegenwart von überschüssigem LiH

Durchführung: Zu 1 g Cp₂TiCl₂ (= 4.0 mMol) und 36.2 mMol LiH (= 30 ml einer 1.21molaren LiH /Äther-Suspension) in 100 ml abs. Äther wurden aus einem kalibrierten Tropftrichter langsam 2.6 ml einer 1.50molaren LiAlH₄ / Äther-Lösung getropft. In der folgenden Tabelle sind die dabei gemachten Beobachtungen wiedergegeben:

Verbrauch 1.50m LiAlH ₄ -Lsg.		Verhältnis Cp ₂ TiCl ₂ : LiAlH ₄	Farbe der Lösung	Farbe des Bodenkörpers
ml	mMol			
0		4 : 0	rot	weiss+rot
1.3	1.95	4 : 2 = 2 : 1	braun	weiss-braun
1.9	2.85	4 : 3 = 1 : 1.5	grau-viol.	weiss
2.6	3.9	4 : 4 = 1 : 1	blau	weiss

^{†)} W. Jander, Lehrbuch für das anorg. chem. Praktikum, 5. Auflage, S. 233, Verlag S. Hirzel Leipzig.

In diesem Versuch hatte sich eine blaue, ätherlösliche Verbindung nach einem dem Molverhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 1$ entsprechenden Verbrauch von LiAlH_4 gebildet. Die filtrierte Lösung konnte diesmal mehrere Tage bei etwa -50°C unzersetzt aufbewahrt werden, sie zersetzte sich jedoch bei einem Versuch, das Lösungsmittel i.V. abzuziehen, und auch beim Erwärmen auf Zimmertemperatur unter den im vorhergehenden Versuch beschriebenen Begleiterscheinungen.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 und LiH in Äther bildet sich, in einer dem Versuch 37 analogen Weise, eine blaue, ätherlösliche instabile Verbindung, im vorliegenden Fall aber schon bei einem Umsetzungsverhältnis von $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 1$.

Versuch 39: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiH und einer katalytischen Menge LiAlH_4

Durchführung: 1 g Cp_2TiCl_2 (= 4,0 mmol) wurden in 50 ml abs. THF gelöst und diese Lösung mit 27,2 mmol LiH (= 3 ml einer 9,4molaren LiH/THF -Suspension), sowie etwa 0,1 ml einer 1,50molaren LiAlH_4 /Äther-Lösung magnetisch gerührt.

Nach ca. 3 Stunden wurde die braune Reaktionslösung filtriert, i.V. vom THF befreit und der entstandene braune Niederschlag aus abs. Benzol umkristallisiert. Zur Analyse wurde das braune Pulver unter Stickstoff in kleine Röhrchen eingeschmolzen. Durch Luftyoxidation färbte sich die braune Lösung orangerot und schied beim Einengen orangefarbene Kristalle ab, die sich durch ihren Schmelzpunkt als $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ zu erkennen gaben.

Analyse: Durch Wägung der Substanzröhrchen vor dem Aufschneiden und Wägung der je 2 Bruchstücke nach dem Entleeren wurde die Einwaage bestimmt. Dabei wurde der Fehler vernachlässigt, der entstand, dass einmal das geschlossene Rohr mit Stickstoff, seine Bruchstücke aber in Luft gewogen wurden.

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 249,5 \text{ mg} \\ 91,4 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{21,96\% \text{ Ti}}. \end{aligned}$$

Cl-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 89,6 \text{ mg} \\ 4,25 \text{ ml } 0,1\text{n AgNO}_3 &= \underline{16,82\% \text{ Cl}}. \end{aligned}$$

Ein Vergleich der gefundenen mit den für die Verbindung Cp_2TiCl (Molgew. 213,54) berechneten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung.

	Ti	Cl
% ber.	22.43	16.60
% gef.	21.96	16.82
±	-0.47	+0.22

Versuchsergebnis: Bei der LiAlH_4 -katalysierten Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit LiH entsteht unter den genannten Bedingungen braunes, oxydationsempfindliches Cp_2TiCl , wie durch eine Ti- und Cl-Analyse, sowie durch den Schmelzpunkt des durch Oxydation daraus entstehenden $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (233°C) gezeigt werden konnte.

Versuch 40: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 im Verhältnis 1 : 1 in Äther

Durchführung: 1 g Cp_2TiCl_2 (= 4.0 mMol) wurden in 100 ml abs. Äther gelöst und in die gerührte Lösung langsam 2.7 ml einer 1.50molaren LiAlH_4 /Äther-Lösung (= 4.0 mMol) getropft. Nach ca. 3 Stunden Reaktionszeit wurden 100 ml abs. Petroläther ($80^\circ\text{--}110^\circ\text{C}$) zum Reaktionsgemisch gegeben und der Äther i.V. abgezogen, danach die schwarze Lösung filtriert und das Filtrat schliesslich i.V. vom Petroläther befreit. Dabei verblieben schwarze, äusserst oxydationsempfindliche Kristalle, die genau wie die in Versuch 35 gewonnene Substanz an der Luft verglühten.

Analyse: Zur Prüfung der Identität beider Produkte wurde eine Titanbestimmung durchgeführt und das Ergebnis mit dem Wert aus Versuch 35 (in Klammern) verglichen.

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 127.1 \text{ mg} \\ 57.4 \text{ mg TiO}_2 &= \frac{27.07\% \text{ Ti}}{(26.51\% \text{ Ti})} \end{aligned}$$

Versuchsergebnis: Bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 im molaren Verhältnis 1 : 1 wird eine schwarze, kristalline und sehr oxydationsempfindliche Verbindung gebildet. Ein Vergleich der Titananalyse mit dem in Versuch 35 gewonnenen Produkt zeigt, dass es sich auch hier um Cp_2TiH handelt.

7. Grignardierung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$

Versuch 41: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit CH_3MgJ in Toluol

Apparatur: Die Reaktion wurde in einem 250 ml-Dreihalskolben durchgeführt, der mit einem Tropftrichter, einem Calciumchloridrohr und einem Einleitungsrohr für Stickstoff ausgerüstet war. Gerührt wurde magnetisch.

Durchführung: Aus Methyljodid und Magnesium wurde in üblicher Weise ein Methylgrignard hergestellt. Der Gehalt an CH_3MgJ wurde nach Hydrolyse einer Probe durch Titration mit 0.1n AgNO_3 -Lösung zu 0.88 Mol/l bestimmt.

Zur Umsetzung wurden 2.2 g $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (= 5 mMol) in 150 ml abs. Toluol gelöst und in diese Lösung langsam bei Zimmertemperatur 25 ml der 0.88molaren CH_3MgJ -Äther-Lösung (= 22 mMol CH_3MgJ) zugetropft. Nach 20 Minuten hatte sich die rote Lösung gelb gefärbt. Nach 2 Stunden wurden schnell 20 ml CH_3OH zugesetzt, um überschüssiges CH_3MgJ zu zerstören, dann das CH_3OH i.V. wieder abgezogen und durch Zentrifugieren die gelbe Lösung von einem weissen Niederschlag abgetrennt. Aus der klaren, festkörperfreien Lösung kristallisierten beim Abziehen des Toluols i.V. 1.8 g eines gelben Niederschlags, der abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und i.V. getrocknet wurde.

Analyse: H. Schulz [†]) führte die C-H-Analyse durch, Titan wurde selbst bestimmt.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 3.480 \text{ mg} \\ 8.230 \text{ mg CO}_2 &= \underline{64.54\% \text{ C}} \\ 2.000 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{6.43\% \text{ H}}. \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 139.1 \text{ mg} \\ 54.4 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{23.45\% \text{ Ti}}. \end{aligned}$$

Auswertung der Analyse:

Für die erwartete Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ errechnet sich ein Molekulargewicht von 402.23 und eine prozentuale Zusammensetzung, die im folgenden mit den gefundenen Analysenwerten verglichen wird:

	C	H	Ti	O	
% ber.	65.69	6.52	23.82	3.98	
% gef.	64.54	6.43	23.45	5.58	(a. d. Differenz zu 100%)
±	-1.15	-0.09	-0.37	-	

Die ausserhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung des C-Wertes lässt sich folgendermassen erklären: Bei einer angenommen quantitativen TiC-Bildung während der Verbrennung würde der als CO_2 auffindbare Kohlenstoff noch 59.67% betragen. Der um 1.15% zu tief liegende C-Wert lässt also auf eine partielle TiC-Bildung schliessen.

[†]) H. Schulz, Mikroanalytisches Laboratorium, s. S. 42

Schmelzpunkt: In einer Sublimationsfalle mit Kühlfinger wurde etwas Substanz im HV erhitzt. Bei 175°C sublimierten die gelben Kristalle an den Kühlfinger. Unter Normaldruck und Luftzutritt zersetzte sich die Verbindung bei 180°-183°C.

IR-Spektrum: Das IR-Spektrum der Substanz (S. 91) zeigt, dass die beiden für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristischen Banden (835 cm^{-1} und 760 cm^{-1}) bei der Reaktion erhalten geblieben sind. Ausserdem zeigt das Spektrum eine für die CH_3 -Gruppe charakteristische Bande bei 2933 cm^{-1} und im Bereich des CsBr-Gitters eine neue Bande bei 464 cm^{-1} , die für eine Ti- CH_3 -Bindung verantwortlich gemacht wird.

Versuchsergebnis: Unter den genannten Bedingungen entsteht bei der Grignardierung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit CH_3MgI mit rund 90proz. Ausbeute $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$, das Tetracyclopentadienyl-Dimethyl-Dititoxan. Die Verbindung ist luftbeständig und im HV sublimierbar.

Versuch 42: Lösungsversuche mit $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$

Durchführung: Es wurden gleiche Mengen Substanz in je 10 ml abs. Lösungsmittel geschüttelt und die Löslichkeit nach der Farbintensität der Lösungen beurteilt.

Versuchsergebnis: Die Lösungsmittel sind in der Reihenfolge steigenden Lösungseffektes aufgetragen:

Methanol $\ll$ Petroläther $<$ Äther $<$ Aceton $<$ Toluol = Benzol = THF.

In H_2O ist die Verbindung unlöslich.

Versuch 43: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ mit HCl

Durchführung: Etwa 1 g $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ wurde in 150 ml abs. THF gelöst und in diese Lösung aus einer Bombe (über H_2SO_4 getrocknetes) HCl bei Raumtemperatur eingeleitet. Dabei entwickelte sich ein farbloses, brennbares, mit flüssigem Stickstoff nicht kondensierbares Gas (CH_4), und die gelbe Lösung wurde innerhalb kurzer Zeit rot. Beim Abziehen des Lösungsmittels i.V. bildeten sich rote Kristalle, die mit Cp_2TiCl_2 (Fp. 289°C) einen Mischschmelzpunkt von 290°C ergaben und dadurch als solches identifiziert wurden.

Versuchsergebnis: Bei der Reaktion von $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ mit HCl wird Methan entwickelt und unter Abbau der Ätherbrücke Cp_2TiCl_2 zurückgebildet.

8. Phenylierung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$

Versuch 44: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in Toluol

Apparatur: Ein 250 ml-Dreihalskolben war mit einem Tropftrichter und dem auf S. 31 beschriebenen Filtriergerät ausgerüstet, ausserdem war der Kolben an die Vakuum- und Stickstoffleitung angeschlossen.

Durchführung: Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und Li wurde in bekannter Weise Lithiumphenyl in Äther hergestellt. Durch Hydrolyse einer Probe und Titration des gebildeten LiOH mit 0.1n HCl wurde der Gehalt der Lösung zu 1.12 Mol/l bestimmt.

2.2 g $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (= 5 mmol) wurden in 150 ml abs. Toluol gelöst und in die gerührte Lösung langsam 10 ml (= 11.2 mmol) der Lithiumphenyllösung getropft. Dabei wurde innerhalb 20 Minuten das noch ungelöste $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ verbraucht, und die erst rote Lösung färbte sich gelb. Nach 2 Stunden Rühren wurden etwa 50 ml Ligroin (40°-80°C) zugesetzt, um den geringen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ -Überschuss auszufällen, dann unter Stickstoff filtriert und die klare gelbe Lösung i.V. auf 50 ml eingeeengt und mit 50 ml Ligroin (40°-80°C) versetzt. Nach 12 Stunden hatte sich aus dieser Lösung ein gelber, kristalliner Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und i.V. getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 2.3 g.

Analyse: Die C-H-Bestimmung wurde von A. Bernhard, die Ti-Bestimmung selbst ausgeführt.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.415 \text{ mg} \\ 11.65 \text{ mg CO}_2 &= \underline{72.01\% \text{ C}} \\ 2.19 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{55.55\% \text{ H}} \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 200.1 \text{ mg} \\ 59.6 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{17.86\% \text{ Ti}} \end{aligned}$$

Auswertung der Analyse:

Für die erwartete Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ errechnet sich ein Molekulargewicht von 526.36 und eine prozentuale Zusammensetzung, die im folgenden angegeben und mit den gefundenen Werten verglichen wird:

	C	H	Ti	O	
% ber.	73.02	5.75	18.20	3.04	
% gef.	72.01	5.55	17.86	4.58	(a. d. Differenz zu 100%)
±	-1.01	-0.20	-0.34	-	

Die ausserhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung des C-Wertes lässt sich wie bei $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ (Versuch 41) mit einer partiellen Titancarbidbildung erklären.

Schmelzpunkt: Die Verbindung zersetzt sich bei etwa 195°C unter Normalbedingungen. Eine Sublimation konnte auch im HV bis 240°C nicht festgestellt werden.

V Versuchsergebnis: Unter den genannten Bedingungen lässt sich aus $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in 88proz. Ausbeute das Tetracyclopentadienyl-Diphenyl-Dititoxan gewinnen. Die Verbindung ist luftbeständig.

Versuch 45: Lösungsversuche mit $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$

Durchführung: Es wurden gleiche Mengen Substanz in je 10 ml abs. Lösungsmittel geschüttelt und die Löslichkeit nach der Farbintensität der Lösungen beurteilt.

V Versuchsergebnis: Die Lösungsmittel sind in der Reihenfolge steigenden Lösungseffektes aufgetragen:

Aceton < Petroläther < Äther < THF < Benzol = Toluol .

In Wasser ist die Verbindung unlöslich.

9. Versuche zur Darstellung von $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2\text{O}$ mit Hilfe von HMgX

Versuch 46: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HMgCl^+

Apparatur: Ein 250 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurde an die Vakuum- und Stickstoffleitung angeschlossen. Es wurde magnetisch gerührt.

Durchführung: 2 mMol $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (890 mg) wurden in 100 ml abs. Toluol gelöst und in diese Lösung langsam unter Rühren bei Zimmertemperatur 14.4 mMol HMgCl (= 30 ml einer 0.48molaren HMgCl /Äther-Lösung) gegeben. Das mit einem Wasserbad auf etwa 45°C angewärmte Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden magnetisch gerührt. Aus der anschliessend i.V. eingeeengten Lösung kristallisierte ein orangefarbener Niederschlag, der dem Ausgangsprodukt ähnelte und nach Umkristallisation aus Toluol durch den Schmelzpunkt von 233°C als solches identifiziert wurde.

⁺) Dissertation P. Strebel, München 1958 und

E. Wiberg und P. Strebel "Über die Grundkörper HMgX der Grignardverbindungen, Liebigs Ann. Chem. **607**, 9 (1957).

Herrn Dr. P. Strebel danke ich herzlich für die Überlassung von Proben seiner Substanzen HMgCl und HMgI .

Versuchsergebnis: $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ und HMgCl reagieren unter den angegebenen Bedingungen nicht miteinander.

Versuch 47: Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ mit HMgJ .

Durchführung: 2 mMol $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (890 mg) wurden in 100 ml abs. Toluol mit 25 ml einer 0.36molaren HMgJ /Äther-Lösung (= 12.6 mMol) magnetisch gerührt. Nach etwa 2 Stunden war alles, vor der Reaktion z.T. ungelöstes $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ verbraucht worden und es hatten sich 1-2 mm grosse Kristalle gebildet, die in ihrer Farbe dem Cp_2TiCl_2 glichen, und ausserdem hatte sich auch die Farbe der Lösung von orange nach rot vertieft.

Das Toluol wurde i.V. abgezogen. Aus dem dabei gebliebenen roten Rückstand konnte überschüssiges HMgJ mit wenig CH_3OH zersetzt und ausgewaschen werden, ohne die roten Kristalle anzugreifen, die schliesslich mit Äther gewaschen und getrocknet wurden.

Eine qualitative Prüfung zeigte, dass die Verbindung viel Jod enthielt.

Analyse: Die C-H- und J-Bestimmung führte A. Bernhard aus, Titan wurde selbst bestimmt.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.209 \text{ mg} \\ 6.06 \text{ mg CO}_2 &= \underline{39.29\% \text{ C}} \\ 1.36 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{3.62\% \text{ H}}. \end{aligned}$$

J-Bestimmung:

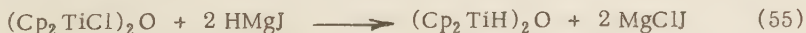
$$\begin{aligned} E &= 6.610 \text{ mg} \\ 5.72 \text{ ml } 0.02n \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= \underline{36.61\% \text{ J}}. \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 204.1 \text{ mg} \\ 53.4 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{15.69\% \text{ Ti}}. \end{aligned}$$

Auswertung der Analyse:

Das Fehlen jeglicher Wasserstoffaktivität deutete darauf hin, dass die Umsetzung nicht gemäss



stattgefunden hatte, sondern, wie der hohe Jodgehalt des neuen Produktes vermuten liess, ein Austausch von Cl gegen J eingetreten war. Ein Vergleich der gefundenen mit den für die Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$ (Molgew. 626.00) berechneten

Werten weist gemäss

	C	H	Ti	J
% ber.	38.37	3.22	15.30	40.55
% gef.	39.29	3.62	15.69	36.61
±	+0.92	+0.40	+0.39	-3.94

eine Differenz von -3.94 für Jod auf, entsprechend einem Jodgehalt von 90.3% des theoretischen Wertes. Die Verbindung enthält also noch 9.7% einer Verbindung mit niederem Molekulargewicht, wie z.B. $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (Molgew. 443.07), wofür auch die zu hohen C-, H- und Ti-Werte sprechen. In der folgenden Tabelle werden die errechneten Werte für eine Substanz aus 90.3% $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$ und 9.7% $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ den Analysenwerten gegenübergestellt:

	C	H	Ti	J
% ber.	39.86	3.36	15.93	36.61
% gef.	39.29	3.62	15.69	36.61
±	-0.57	+0.26	-0.24	+0.00

Schmelzpunkt: Mit dem Kofler'schen Schmelzpunktapparat wurde der Zersetzungspunkt zu $223^\circ\text{--}226^\circ\text{C}$ bestimmt.

Versuchsergebnis: $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ und HMgJ reagieren unter den angegebenen Bedingungen unter Halogenaustausch zu $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$. Die Differenz in der Analyse ist auf eine kleine Verunreinigung mit der Ausgangssubstanz $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ zurückzuführen, wie durch Rechnung leicht bewiesen werden kann.

Versuch 48: Lösungsversuche mit $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$

Durchführung: Es wurden gleiche Mengen Substanz in je 10 ml abs. Lösungsmittel geschüttelt und die Löslichkeit nach der Farbintensität der Lösungen beurteilt.

Versuchsergebnis: Die Lösungsmittel sind in der Reihenfolge steigenden Lösungseffektes aufgetragen:

Methanol = Äther < Aceton < Benzol < THF.

In Wasser und in Petroläther ist die Substanz unlöslich.

10. Versuch zur Darstellung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{S}$

Versuch 49: Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit CaH_2 und H_2S in THF

Apparatur: Es wurde unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wie in den Versuchen 23 und 24. Schwefelwasserstoff wurde einem Kipp'schen Apparat entnommen und über Calciumchlorid getrocknet.

Durchführung: In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und Einleitungsrohr für Schwefelwasserstoff wurde 1 g Cp_2TiCl_2 (= 4 mmol) in 30 ml THF gelöst und mit 10 ml einer 1.84molaren CaH_2 / Äther-Suspension (= 18.4 mmol) zum Sieden erhitzt und magnetisch gerührt, nachdem der Kolben mit N_2 gefüllt war. In die siedende Lösung wurde danach trockenes H_2S eingeleitet.

Wie an der Braunfärbung der erst roten Lösung zu erkennen war, fand eine Reaktion statt. Nach etwa 20 Minuten wurde die H_2S -Zufuhr unterbrochen und nach dem Abkühlen die rotbraune Lösung von unlöslichen Ca-Salzen abfiltriert und i.V. zur Trockne gebracht. Dabei entstanden braune Krusten, die letzte Reste von THF äusserst zäh festhielten. Sie wurden aus Äther umkristallisiert, wobei dunkelbraune Kristalle entstanden, die einen sehr unangenehmen, den Mercaptanen ähnlichen Geruch verbreiteten und wiederum von Lösungsmittelresten nur schwer zu befreien waren.

Eine qualitative Prüfung zeigte, dass die Elemente C, H, Ti, S und Cl enthalten waren.

Analyse: Die C-H und S-Bestimmungen führte A. Bernhard durch, Ti und Cl wurden selbst bestimmt.

C-H-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.200 \text{ mg} \\ 7.82 \text{ mg CO}_2 &= \underline{50.81\% \text{ C}} \\ 1.83 \text{ mg H}_2\text{O} &= \underline{4.88\% \text{ H}}. \end{aligned}$$

Ti-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 129.9 \text{ mg} \\ 42.3 \text{ mg TiO}_2 &= \underline{19.52\% \text{ Ti}}. \end{aligned}$$

S-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 4.286 \text{ mg} \\ 1.78 \text{ ml 0.02n Jodlösung} &= \underline{13.31\% \text{ S}}. \end{aligned}$$

Cl-Bestimmung:

$$\begin{aligned} E &= 106.1 \text{ mg} \\ 4.15 \text{ ml 0.1n AgNO}_3 &= \underline{13.89\% \text{ Cl}}. \end{aligned}$$

Auswertung der Analyse:

Aus den gefundenen Prozentwerten lässt sich das Verhältnis der Elemente zueinander ermitteln:

C	50.81 : 12.01	= 4.23		= 10.9
H	4.88 : 1.008	= 4.87		= 12.5
Ti	19.91 : 47.90	= 0.42	$\times \frac{1}{0.39}$	= 1.1
S	13.31 : 32.06	= 0.42		= 1.1
Cl	13.89 : 35.46	= 0.39		= 1.0

Daraus ergibt sich die Formel



oder sinngemäss abgerundet



Die Gegenüberstellung der gefundenen mit den für diese Formel berechneten Werten (Molekulargewicht 246.61) zeigt eine gute Übereinstimmung mit Ausnahme des C-Wertes, dessen Abweichung auf festhaftende Lösungsmittelreste zurückgeführt wird:

	C	H	Ti	S	Cl
% ber.	48.70	4.50	19.42	13.00	14.38
% gef.	50.81	4.88	19.52	13.31	13.89
$\pm$	+2.11	+0.38	+0.10	+0.31	-0.49

Schmelzpunkt: Mit dem Koffler'schen Schmelzpunkt-Apparat wurde der Schmelzpunkt zu 121°C bestimmt.

Molekulargewicht: Infolge schlechter Lösungseigenschaften der Verbindung konnten bei der Molekulargewichtsbestimmung keine reproduzierbaren Werte erzielt werden.

IR-Spektrum: Im IR-Spektrum konnte eine für die SH-Gruppe charakteristische Bande bei 2538 cm⁻¹ beobachtet werden.

Versuchsergebnis: Bei der Umsetzung von Cp₂TiCl₂ mit CaH₂ und H₂S in abs. THF bildet sich unter den angegebenen Bedingungen ein braunes, kristallines, unangenehm riechendes Produkt vom Schmelzpunkt 121°C, dem auf Grund der Analyse die Formel Cp₂Ti(SH)Cl zukommt.

Versuch 50: Lösungsversuche mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})\text{Cl}$

Durchführung: Es wurden gleiche Mengen Substanz in je 10 ml abs. Lösungsmittel geschüttelt und die Löslichkeit nach der Farbintensität der Lösungen beurteilt.

V Versuchsergebnis: Die Lösungsmittel sind in der Reihenfolge steigenden Lösungseffektes aufgetragen:



In Wasser und Petroläther ist die Substanz unlöslich, in Chloroform scheint Zersetzung einzutreten.

11. Versuch zur Darstellung von Cp_2TiH aus Cp_2TiBH_4

Versuch 51: Umsetzung von Cp_2TiBH_4 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in Äther

Apparatur: Ein Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter war an die Vakuumapparatur und Stickstoffverteilerleitung angeschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde elektrisch geheizt und magnetisch gerührt.

Durchführung: 1.1 g Cp_2TiBH_4 (= 5.7 mmol), (Darstellung in Versuch 33 beschrieben), wurden in 130 ml abs. Äther gelöst, die Lösung mit 1.7 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (= 16.8 mmol, Handelsprodukt) versetzt und erst 1 Stunde bei Zimmertemperatur, dann noch 1 Stunde bei der Siedetemperatur des Äthers gerührt.

Dabei färbte sich die blaue Ätherlösung schwarz und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Triäthylamins i.V. blieb eine schwarze, schmierige Masse zurück, die wiederholt mit Petroläther ausgezogen wurde. Die vereinigten Extrakte wurden wiederum i.V. zur Trockne gebracht, wobei abermals schwarze, äusserst luftempfindliche Krusten zurückblieben. Eine qualitative Prüfung auf Bor war positiv, auch dann noch, nachdem die schwarze Substanz ein zweites Mal aus Petroläther umkristallisiert worden war. Bei einem Versuch, eine Reinigung durch Sublimation i.V. herbeizuführen, bildete sich an dem mit festem CO_2 gekühlten Sublimationsfinger ein dünner Belag eines farblosen, luftbeständigen Öles, das angenehm nach Pfefferminz duftete, ausserdem sublimierte etwas blaue Ausgangssubstanz Cp_2TiBH_4 an den gekühlten Finger. Die ölige Substanz wurde wegen der zu geringen Menge nicht weiter untersucht.

V Versuchsergebnis: Cp_2TiBH_4 reagiert mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in Äther unter den angegebenen Bedingungen, wie an einem Farbumschlag der Reaktionslösung von blau (Farbe von Cp_2TiBH_4) nach schwarz (Farbe von Cp_2TiH , vgl. Versuch 35) zu er-

kennen ist, und bildet dabei Cp_2TiH . Offenbar verläuft die Reaktion jedoch nicht quantitativ, denn es gelingt nicht, aus dem Reaktionsgemisch ein borfreies Produkt zu isolieren. Bei der Sublimation i.V. wird aus dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge blaues Cp_2TiBH_4 zurückgewonnen und die Bildung eines farblosen, luftbeständigen, ätherisch duftenden Öles am Kühlfinger beobachtet.

D. Infrarot-Untersuchungen

1. Vorbemerkung

Schon bald nach der geglückten Darstellung des Ferrocens und vieler seiner Verwandten wurden IR-Untersuchungen an dieser neuen Verbindungsklasse vorgenommen. Vor allem wurden die Dicyclopentadienyle von Fe und Ru genau vermessen ²³⁾, ferner der Bereich der CH-Valenzschwingungen der Cyclopentadienyl-Verbindungen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und TiC_5H_5 untersucht ²⁴⁾ und schliesslich das ganze Gebiet nochmals um die Frequenzzuordnungen 19 weiterer Cyclopentadienyl-Verbindungen erweitert ²⁵⁾.

2. Frequenzzuordnung der C_5H_5^- -Gruppe

Ein Vergleich der Messwerte aller im Bereich von 3500/cm bis 600/cm untersuchten Substanzen mit den Frequenzen für Cyclopentadien, C_5H_6 , zeigt, dass in der Hauptsache 5 Frequenzen mit der nötigen Intensität auftreten und zur Charakterisierung der C_5H_5^- -Gruppe geeignet sind (Tab. 1).

Tab. 1 Charakteristische Banden der C_5H_5^- -Gruppe (in KBr)

Nr.	Bereich	Intensität ^{†)}	Schwingungsart
1	3027-3108 /cm	m	CH-Valenz
2	1400-1443 /cm	m	CC-Valenz
3	1090-1112 /cm	m-ss	CC-Valenz
4	990-1009 /cm	s-ss	CH-Deformation ()
5	701- 830 /cm	ss	CH-Deformation (⊥)

²³⁾ E.R. Lippincott und R.D. Nelson, Spectrochim. Acta (London) 10, 307 (1958).

²⁴⁾ F. A. Cotton und L. T. Reynolds, J. Am. chem. Soc., 80, 269 (1958).

²⁵⁾ H. P. Fritz, Chem. Ber., 92, 780 (1959).

^{†)} m, s, ss bedeuten mittelstarke, starke, bzw. sehr starke Absorption. Schwingungen ohne Intensitätsangabe treten schwach auf.

3. IR-Spektren von Cp_2Ti^{++} -Verbindungen

Tab. 2 Cp_2TiX_2 -Verbindungen (CsBr-Bereich)

X =	F	Cl	Br	SCN	$(Cp_2TiCH_3)_2O$
		(1) 299 ss			
			(1) 345 ss		317
			(2) 385 s	(1) 372 ss	382 m
		(2) 401 s			
(3) 416 s		(3) 415 s	(3) 417 ss	(2) 410 ss	
(1) 422				(3) 433 s	464 s
				492 m	
(4) 539 ss					
(2) 566 ss					
		(4) 595	(4) 594	(4) 595	

Tab. 3 Cp_2TiX_2 -Verbindungen (NaCl-Bereich)

X =	F	Cl	Br	I	SCN	$(SH)Cl$
				695		
		722	723	723	723	
		770	769		769	
823 ss		823 ss	822 ss	819 ss		821 ss
					831 ss	827 ss
					855 m	
874		871 m	867 m	861 m	866	
					890 ss	
					913	
		928	925	922	939	924
956		955	952	949	954	955 s
					990	
1014 m		1015 m	1015 m	1014 m	1015 m	1011 m
		1026 m	1026 m	1020	1022	1024
						1062
1074		1071	1071	1066	1073	1071
1130		1130	1130	1129	1127	1126
1362		1364	1366	1364	1362	1365
1443 m		1441 m	1441 m	1439 m	1439 m	1439 m
					2031 ss	
						2538 m
3096 m		3077 m	3077 m	3077 m	3077 m	3075 m

Tab. 4 (Cp₂TiX)₂O-Verbindungen (NaCl-Bereich)

X =	Cl	Br	I	SCN	CH ₃	C ₆ H ₅
					700	687
	726	730	726	725	726	726
	754 s	759 s	754 s	740 s	760	754 s
				805 m	800 s	806 ss
	812	815	815			819
	830	835	829	830	835	835
		843	844	840	844	
		857				
	865	865	865		870	
	1013 m	1014 m	1013 m	1015 m	1016 s	1012 m
	1021	1028	1021	1031		
	1061	1067	1061			
	1127	1133	1127	1134	1110	
					1363	
	1434 s	1440 m	1436 m	1437 m	1440	1446 m
	1451	1454	1453			
					1500	1494
						1562
					1818	
				2061 ss		
					2921 m	
	3075 m	3080 m	3075 m	3075 m	3075 m	3020

Tab. 5 Die C₅H₅⁻-Banden in Cyclopentadienyl-Titan-Verbindungen

	1	2	3	4	5
C ₅ H ₆	3097 m	1436	1131	1022	817
Cp ₂ Fe	3086 m	1408	1104		
Cp ₂ TiF ₂	3096 m	1443	1130	1014 m	823 ss
Cp ₂ TiCl ₂	3077 m	1441	1130	1015 m	823 ss
Cp ₂ TiBr ₂	3077 m	1441	1130	1015 m	822 ss
Cp ₂ TiI ₂	3077 m	1439	1129	1014 m	819 ss
Cp ₂ Ti(SCN) ₂	3077 m	1439	1127	1015 m	831 ss
Cp ₂ Ti(SH)Cl	3075 m	1439	1126	1011 m	821 ss
(Cp ₂ TiCl) ₂ O	3075 m	1434	1127	1013	809 s
		1451		1021	812
(Cp ₂ TiBr) ₂ O	3080 m	1440	1133	1014	815 ss
		1455		1025	
(Cp ₂ TiI) ₂ O	3075 m	1453	1127	1018	815 ss
		1441		1022	
(Cp ₂ TiSCN) ₂ O	3075 m	1437	1134	1015	805 s
		1456		1031	
(Cp ₂ TiCH ₃) ₂ O	3075 m	1440	1110	1016 m	800 s
(Cp ₂ TiC ₆ H ₅) ₂ O	3020 m	1446		1012	806 s

Tab. 6 Die Ti-O-Ti-Frequenzen in (Cp₂TiX)₂O-Verbindungen

X =	Cl	Br	I	SCN	CH ₃	C ₆ H ₅
	754 s	759 s	754 s	740 s	760 s	726 s
	830 s	835 sh	829 sh	830 sh	835 sh	806 ss

4. Diskussion

a. Die C_5H_6 -Banden

Aus den Tabellen 3 und 4 wurden die für $C_5H_5^-$ charakteristischen Frequenzen herausgezogen und in Tabelle 5 zusammengestellt. Zur besseren Gegenüberstellung wurden die Daten für C_5H_6 (fl.) und Cp_2Fe (in KBr) in die Tabelle 5 mit aufgenommen.

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 5 zeigt die gute Übereinstimmung der Frequenzen. Die Aufspaltung bei 2, 4 und 5 bei den $(Cp_2TiX)_2O$ -Verbindungen im Gegensatz zu den Cp_2TiX_2 -Verbindungen deutet auf einen verzerrten Bau des Moleküls hin, der wahrscheinlich durch die Winkelung $Ti-O-Ti$ an der Sauerstoffbrücke hervorgerufen wird.

b. Die Ti-O-Ti-Bindung

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Spektren der Dihalogenide und denen der Titoxane tritt im Gebiet von 870/cm bis 700/cm auf. Während bei den Dihalogeniden die letzte starke Bande um 820/cm beobachtet wird (CH-Deformation 4), zeigen die Titoxane nochmals um 750/cm eine starke Absorption. Diese Abweichung wird auf die Funktion des eingeführten Sauerstoffs zurückgeführt. Sie liegt in einem Gebiet, in dem Rutil, TiO_2 , vollständig adsorbiert und wo auch Bindungstypen wie Si-O-Si, Si-O-C und P-O-P absorbieren. Für die Cr-O-Cr-Bindung in $(Cr_2O_7)^{2-}$ werden beispielsweise die Frequenzen 765/cm und 554/cm angegeben ²⁶⁾, und V.A. Zeitler ⁹⁾ fand bei Untersuchungen an kondensiertem Butoxytitan erstmals zwei neue Banden bei 820/cm und 763/cm, die er einer Ti-O-Ti-Bindung zuschrieb. Aus diesen Gründen ist es naheliegend, die in Tabelle 6 zusammengefassten Frequenzen einer Ti-O-Ti-Bindung zuzuordnen.

c. Die Ring-Metall-Bindung

Im Bereich des CsBr-Prismas aufgenommene Spektren lassen Rückschlüsse auf die Ring-Metall-Bindung zu. Im folgenden sollen versuchsweise Zuordnungen für Me-Ring und Me-Halogen gegeben werden.

Die in Tabelle 2 angegebenen Frequenzen von 433/cm bis 415/cm sind für die Ring-Titan-Bindung in den Dihalogeniden charakteristisch (Frequenz 3). Die gleiche Bande ist in der Verbindung $(Cp_2TiCH_3)_2O$ etwas schwächer (382/cm).

d. Die Metall-Halogen-Bindung

Ebenfalls in den Messbereich des CsBr-Prismas fällt die Absorption der Titan-Halogen-Bindung.

²⁶⁾ H. Stammreich, Spektrochim. Acta, 13, 192 (1958).

Sie wird für die Dihalogenide durch die Frequenzen 1 und 2 in Tabelle 2 wiedergegeben. (Die mit 4 gekennzeichnete Bande wird durch die Ring-Kipp-Schwingung hervorgerufen.)

e. Sonstige Frequenzen

In der Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})\text{Cl}$ (Tab. 3) wird zusätzlich zu den besprochenen Banden noch eine Absorption bei 2538/cm beobachtet, die für die SH-Gruppe charakteristisch ist.

In den Verbindungen $(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCN})_2)$ (Tab. 3) und $(\text{Cp}_2\text{TiSCN})_2\text{O}$ (Tab. 4) treten sehr starke Banden bei 2031/cm und 2061/cm auf, es sind Gruppenfrequenzen des SCN^- -Anions.

Die Verbindung $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ zeigt eine zusätzliche Bande bei 1562/cm, die der CC-Valenz-Schwingung der Phenylreste zugeordnet werden kann. In an Kohlenstoff gebundenen C_6H_5 -Gruppen tritt diese Bande normalerweise bei 1600/cm auf. Wahrscheinlich ist die Verschiebung auf die grössere Bindungsordnung von C_6H_5 -Ti gegenüber C_6H_5 -C zurückzuführen, wegen der zusätzlichen Einbeziehung von Ti-d-orbitals. Wegen des am Titan haftenden Phenylrestes ist hier als Folge der stärkeren Ti- C_6H_5 -Bindung die Ti-O-Bindung schwächer (726/cm) als bei den Titoxanen (Tab. 4).

Im Spektrum von $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ wird neben der CH-Valenzschwingung des C_5H_5^- (3075/cm) eine mittelstarke Bande beobachtet, die der CH-Valenzschwingung des CH_3 -angehört. Bei 1363/cm liegt die Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe (Tab. 4), während die CH_3 -Ti-Valenzschwingung im CsBr-Bereich bei 464/cm zu beobachten ist (Tab. 2).

5. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden in einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, mittels NaCl- und CsBr-Prisma durchgeführt. Die Substanzen wurden im NaCl-Bereich in der Regel in KBr vermessen, im fernen Infrarot in Nujol-Auflösungen.

Herrn Dr. H.P. Fritz, Universität München, danke ich für seine Beratung und Unterstützung bei der Auswertung der Spektren.

Frl. H. Hummel bin ich für die Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

E. Zusammenfassung

1. Es konnte gezeigt werden, dass auf dem Weg über eine doppelte Umsetzung eines Biscyclopentadienyl-Titan-Dihalogenids mit Lithium-, Natrium- oder Calciumhydrid kein Biscyclopentadienyl-Titan-Dihydrid darstellbar ist.

2. Die Reaktion von Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid mit Calciumhydrid in trockenem Aceton liefert Tetracyclopentadienyl-Dichlor-Dititoxan, $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$. Diese neue Verbindung ist kristallin, sie schmilzt tiefer als ihr Ausgangsprodukt und ist in organischen Lösungsmitteln wie dieses löslich. Das IR-Spektrum der Substanz weist 2 Frequenzen auf, die für eine Ti-O-Ti-Bindung charakteristisch sind und im Spektrum der Ausgangssubstanz fehlen.

3. Durch analoge Reaktionen von Biscyclopentadienyl-Titan-Dibromid, sowie von Biscyclopentadienyl-Titan-Dirhodanid mit Calciumhydrid in trockenem Aceton konnten Tetracyclopentadienyl-Dibrom- und -Dirhodan-Dititoxan $(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$ und $(\text{Cp}_2\text{TiSCN})_2\text{O}$ dargestellt werden. Sie sind ebenfalls kristallin, haben die gleiche Farbe und den gleichen Schmelzpunkt wie die Chlorverbindung, während sich die Dihalogenide in diesen Eigenschaften unterscheiden.

4. Die Ausdehnung der unter (2) und (3) genannten Reaktion auf Biscyclopentadienyl-Titan-Difluorid und -Dijodid führte nicht zu den entsprechenden Titoxanen, sondern zum Teil zur Zersetzung der Ausgangsprodukte.

5. Am Beispiel der Bildung von Tetracyclopentadienyl-Dichlor-Dititoxan konnte der Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden. Als Zweitprodukte wurden Wasserstoff, Calciumchlorid und Mesityloxyd, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, ein Kondensationsprodukt des Acetons, isoliert. Durch Einzelreaktionen wurde bewiesen, dass das in den Titoxanen enthaltene Sauerstoffbrückenatom aus dem bei der Kondensation des Acetons entbundenen Wasser stammt.

6. Durch Methylierung des Dichlor-Dititoxans mit Grignardreagens wurde Tetracyclopentadienyl-Dimethyl-Dititoxan $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ erhalten. Die Substanz ist gelb, kristallin und i.V. sublimierbar. Sie ist trotz der im Molekül enthaltenen Ti-C-Einfachbindung, für die im IR-Spektrum entsprechende Banden beobachtet werden, im Gegensatz zu allen bisher bekannten, eine Ti-C-Bindung enthaltenden Verbindungen ausserordentlich stabil. Luftsauerstoff und -feuchtigkeit haben keinen Einfluss. Mit Säuren wird Methan entwickelt, die Ätherbrücke gespalten und das entsprechende Salz des $\text{Cp}_2\text{Ti}^{++}$ -Kations gebildet.

7. Bei der Phenylierung des Dichlor-Dititoxans mit Lithiumphenyl entstand das Tetracyclopentadienyl-Diphenyl-Dititoxan $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, das wie die analoge Methyl-Verbindung und im Gegensatz zum Biscyclopentadienyl-Titan-Diphenyl sehr stabil ist.

8. Es wurden, in Analogie zur Methylierung, Reaktionen des Dichlor-Ditoxans mit den Grignard-Grundkörpern HMgCl und HMgJ durchgeführt. Dabei entstand mit HMgJ nicht wie erwartet das hydrierte Produkt, sondern Tetracyclopentadienyl-Dijod-Ditoxan $(\text{Cp}_2\text{TiJ})_2\text{O}$, das sich in seinen Eigenschaften den übrigen Halogen-Titoxanen anschliesst. Mit HMgCl fand keine Reaktion statt.

9. Die Umsetzung von Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid mit Lithiumboranat im stöchiometrischen Verhältnis lieferte Biscyclopentadienyl-Titan-Boranat, Cp_2TiBH_4 . Die Substanz ist blau, kristallin und gegen Oxydation, schon durch Luftsauerstoff, empfindlich. Sie lässt sich leicht sublimieren. Die Bestimmung des Molekulargewichtes deutet auf Dimerisation hin.

10. Die Umsetzung von Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid mit Lithiumhydrid und Lithiumboranat im stöchiometrischen Verhältnis ist ebenfalls eine Methode zur Darstellung des Biscyclopentadienyl-Titan-Boranats.

11. Bei der Umsetzung von Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid mit Lithiumhydrid und einer katalytischen Menge Lithiumboranat in Äther entstand Biscyclopentadienyl-Titanhydrid, Cp_2TiH . Die Verbindung ist schwarz, kristallin und extrem oxydationsempfindlich.

12. Bei der unter (11) genannten Umsetzung, aber in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt, konnte als instabiles Zwischenprodukt gelbes Biscyclopentadienyl-Titan-Hydrid-Chlorid, $\text{Cp}_2\text{Ti(H)Cl}$, in Lösung nachgewiesen werden.

13. Auch die Reaktion von Biscyclopentadienyl-Titan-Boranat mit Triäthylamin liefert die schwarze Wasserstoffverbindung Cp_2TiH . Das auf diesem Wege dargestellte Produkt konnte aber niemals restlos borfrei isoliert werden.

14. Die Reaktionsmechanismen bei den Umsetzungen mit Lithiumboranat wurden erläutert.

15. Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid wurde mit Lithiumalanat umgesetzt und dabei beobachtet, dass bei Anwendung stöchiometrischer Mengen die Verbindungen Biscyclopentadienyl-Titan-Chlorid, Cp_2TiCl , Biscyclopentadienyl-Titan-Hydrid, Cp_2TiH und Biscyclopentadienyl-Titan-Alanat, $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_4$, nacheinander entstehen. Das mit blauer Farbe gelöste Alanat ist instabil, es schied bei seiner Zersetzung aus der Lösung einen Metallspiegel ab.

16. Die unter (15) genannte Reaktion wurde in Gegenwart von Lithiumhydrid ausgeführt und dabei das gleiche Ergebnis erzielt.

17. Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid wurde mit Lithiumhydrid und einer katalytischen Menge Lithiumalanat in Tetrahydrofuran umgesetzt. Als Reaktionsprodukt wurde braunes Biscyclopentadienyl-Titan(III)-Chlorid,

Cp_2TiCl isoliert. Die Verbindung ist gegen Oxydation nicht beständig. Mit Luft-sauerstoff geht sie in $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ über.

18. Bei der Umsetzung von Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid mit Lithium-alanat im Molverhältnis 1 : 1 konnte schwarzes Biscyclopentadienyl-Titan-Hydrid isoliert werden, das mit dem unter (11) beschriebenen Produkt identisch war.

19. Die Reaktionsmechanismen bei den Umsetzungen mit Lithiumalanat wurden erläutert.

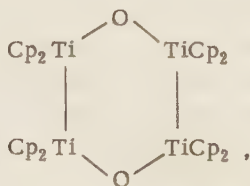
20. Die Reaktionen von Biscyclopentadienyl-Titan-Dichlorid mit Lithium-borant und Lithiumalanat führten nicht zu der gewünschten Verbindung Cp_2TiH_2 , sondern stets zu Verbindungen mit reduziertem Titan. Die Cyclopentadien-Ringe wurden bei diesen Reaktionen nicht angegriffen.

21. In einer, der Bildung von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$, analogen Reaktion wurde mit Hilfe von Schwefelwasserstoff das Biscyclopentadienyl-Titan-Monochlor-Hydrosulfid, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})\text{Cl}$ gewonnen. Die Substanz ist braun, kristallin, schlechter löslich als alle bisher behandelten Cyclopentadienyl-Verbindungen und schmilzt bedeutend tiefer als diese. Im IR-Spektrum tritt eine für die SH-Gruppe charakteristische Absorptionsbande auf.

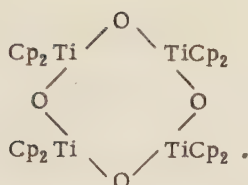
Ausblick

Der aufgefundene Weg zur Einführung einer Sauerstoffbrücke in Biscyclopentadienyl-Titan-Verbindungen sollte auf eine grössere Anzahl derartiger Verbindungen mit anderem Metallatom ausgedehnt werden, um seine universelle Anwendbarkeit zu prüfen.

Wenn es gelingen würde, durch geeignete Reaktionen die Halogenatome aus den beschriebenen Titoxanen abzuspalten, ohne eine Reduktion des Titans herbeizuführen, könnten ringförmige Verbindungen etwa der Form

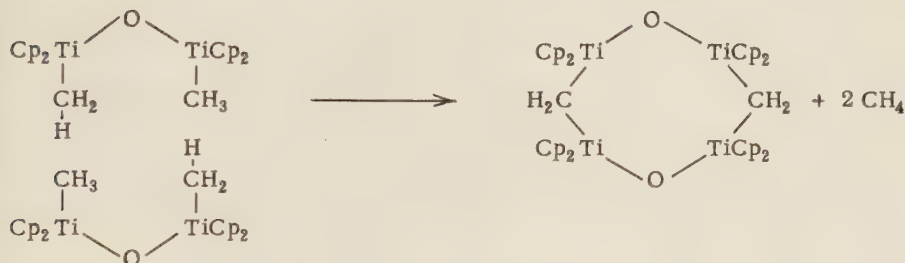


mit einer an das Dioxan erinnernden Struktur entstehen, oder es müsste auch möglich sein, das Halogen in einer ähnlichen Reaktion abzuspalten, die zur Bildung der Titoxane führt, um damit noch weitere Sauerstoffbrücken einzubauen und zu einem 8-Ring zu gelangen:



Tritt bei dieser Reaktion kein Ringschluss ein, so könnten kettenförmige Polymere mit alternierenden Ti-O-Ti-Bindungen erwartet werden.

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf das Dimethyl-Dititoxan anwenden. Es ist denkbar, dass dieses gemäss



unter geeigneten Bedingungen Methan abspaltet und unter Ausbildung von Methylenbrücken einen 8-Ring bildet.

Schliesslich spricht die gelungene Einführung von Schwefel dafür, dass auf dem gefundenen Syntheseweg auch andere Elemente als der Sauerstoff in die Biscyclopentadienyl-Titan-Verbindungen eingeführt werden können. Durch geeignete Variation der Reaktionspartner eröffnet sich damit ein weites Arbeitsgebiet.

F. Literaturverzeichnis

- (1) S.A. Miller, J.A. Tebboth u. J.F. Tremain J. chem. Soc. (London) 1952, 632.
- (2) T.J. Kealy, P.L. Pauson, Nature (London) 168, 1039 (1951).
- (3) J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges., 34, 68 (1901).
- (4) G. Wilkinson, J. Am. chem. Soc., 74, 6146 (1952).
- (5) G. Wilkinson, P.L. Pauson, F.A. Cotton, J. Am. chem. Soc. 76, 1970 (1954).
- (6) G. Wilkinson, J.M. Birmingham, J. Am. chem. Soc., 76, 4281 (1954).
- (7) R.B. Woodward, M. Rosenblum u. M.C. Whiting, J. Am. chem. Soc. 74,
3458 (1952).
- (8) A.N. Njessimejanow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 100, 1099 (1955).
- (9) V.A. Zeitler u. C.A. Brown, J. Phys. Chem., 61, 1174 (1957).
- (10) E. Wiberg u. P. Strebel, Liebigs Ann. der Chemie 607, 9 (1957).
- (11) D.F. Hermann u. W.K. Nelson, J. Am. chem. Soc., 75, 3877 (1953).
- (12) E.O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg., 7b, 377 (1952).
- (13) G. Wilkinson, R.B. Woodward et al. J. Am. chem. Soc., 74, 2125 (1952).
- (14) W. Moffitt, J. Am. chem. Soc., 76, 4281 (1954).
- (15) T.S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. nucl. Chem., 3, 104 (1956).
- (16) L. Summers u. R.H. Uloth, J. Am. chem. Soc., 76, 2278 (1954).
- (17) H.I. Schlesinger et al., J. Am. chem. Soc., 69, 1199 (1947).
- (18) H.I. Schlesinger et al., J. Am. chem. Soc., 75, 185 (1953).
- (19) J.R. Elliot, G.F. Roedel, J. Am. chem. Soc., 74, 5047 (1952).
- (20) E.A. Gulbrandsen u. K.F. Andrew, J. Metals 1 (1949) Trans. 185 741/8,
742 (1949).
- (21) P. Ehrlich, Z. anorg. Chem., 259, 1 (1949)
- (22) E.R. Lippincott u. R.D. Nelson, Spectrochim. Acta (London) 10, 307 (1958).
- (23) F.A. Cotton u. L.T. Reynolds, J. Am. chem. Soc., 80, 269 (1958).
- (24) H.P. Fritz, Chem. Ber., 92, 780 (1959).
- (25) H. Stammreich et al., Spektrochim. Acta, 13, 192 (1958).

Lebenslauf

Hans Pink, Starnberg/See, Possenhofenerstrasse 38a

Persönliche Daten:

26.8.1926 geboren als Sohn des Oberingenieurs Hans Pink und seiner Ehefrau Nelda, geb. Gebauer in Weisswasser/Schlesien.

1933-1937 Volksschule in Weisswasser

1937-1939 Oberschule für Jungen in Spremberg

1939-1944 Oberschule für Jungen in Weisswasser

1946-1947 Oberrealschule in Deggendorf/Niederbay.

18.7.1947 Reifeprüfung an der Oberrealschule zu Deggendorf

1949-1952 Studium der Naturwissenschaften an der Universität Köln

Seit 1952 Studium der Naturwissenschaften an der Universität München,
Hauptfach Chemie.

13.7.1956 Diplomchemiker-Hauptprüfung

Oktober 1956 bis November 1957 Diplomarbeit:

"Zur Kenntnis einiger Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen
(Cp_5H_5)₂ TiX₂."

Dezember 1957 bis Dezember 1959 Doktorarbeit:

"Über Reaktionen von Biscyclopentadienyl-Titan(IV)-Verbindungen
(C_5H_5)₂ TiX₂ mit Hydriden und Doppelhydriden."

Sonstige Daten:

Familienstand: verheiratet seit 23.8.1957

Konfession: evangelisch.

